

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
9 juin 2005 (09.06.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2005/051858 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : C03C 17/36

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2004/050614

(22) Date de dépôt international :  
24 novembre 2004 (24.11.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
0313966 28 novembre 2003 (28.11.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : SAINT-  
GOBAIN GLASS FRANCE [FR/FR]; 18, avenue d'Al-  
sace, F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : FLEURY,  
Carinne [FR/FR]; Saint-Gobain Recherche, 39, quai  
Lucien Lefranc, F-93303 Aubervilleirs (FR). BELLLOT,  
Sylvain [FR/FR]; Saint-Gobain Recherche, 39, quai  
Lucien Lefranc, F-93303 Aubervilleirs (FR). NADAUD,  
Nicolas [FR/FR]; Saint-Gobain Recherche, 39, quai  
Lucien Lefranc, F-93303 Aubervilleirs (FR).

(74) Mandataire : SAINT-GOBAIN RECHERCHE; 39,  
quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilleirs (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,  
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,  
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,  
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,  
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,  
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE,  
SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont re-  
ques

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: TRANSPARENT SUBSTRATE WHICH CAN BE USED ALTERNATIVELY OR CUMULATIVELY FOR THERMAL  
CONTROL, ELECTROMAGNETIC ARMOUR AND HEATED GLAZING

(54) Titre : SUBSTRAT TRANSPARENT UTILISABLE ALTERNATIVEMENT OU CUMULATIVEMENT POUR LE  
CONTROLE THERMIQUE, LE BLINDAGE ELECTROMAGNETIQUE ET LE VITRAGE CHAUFFANT.

(57) Abstract: The invention relates to a transparent substrate which is made, for example, from glass and which is equipped with  
a stack of thin layers comprising a plurality of functional layers. The invention is characterised in that: (i) the aforementioned stack  
of thin layers comprises at least three silver-based functional layers, (ii) the stack has a per-square resistance of  $R_{\square} < 1.5 \Omega$ , and (iii)  
the substrate can be subjected to at least one processing operation involving a heat treatment at a temperature of at least 500 °C, such  
as to enable the substrate to be used alternatively or cumulatively to provide thermal control and/or electromagnetic armour and/or  
heated glazing.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet un substrat transparent, notamment en verre, muni d'un empilement de couches minces  
comportant une pluralité de couches fonctionnelles, caractérisé en ce que ledit empilement de couches minces comporte au moins  
trois couches fonctionnelles à base d'argent, en ce que ledit empilement présente une résistance  $R_{\square} < 1,5 \Omega$  par carré et en ce que  
ledit substrat peut subir au moins une opération de transformation impliquant un traitement thermique à une température d'au moins  
500°C, afin de permettre de réaliser à l'aide du substrat alternativement ou cumulativement du contrôle thermique et/ou du blindage  
électromagnétique et/ou du vitrage chauffant.

WO 2005/051858 A1

**SUBSTRAT TRANSPARENT UTILISABLE ALTERNATIVEMENT OU  
CUMULATIVEMENT POUR LE CONTRÔLE THERMIQUE, LE BLINDAGE  
ELECTROMAGNETIQUE ET LE VITRAGE CHAUFFANT**

5

La présente invention se rapporte au domaine des vitrages pouvant être utilisés alternativement ou cumulativement dans trois applications particulières : le contrôle thermique (antisolaire et isolation thermique), le blindage électromagnétique et le  
10 vitrage chauffant, tout en pouvant, de préférence, subir au moins une opération de transformation impliquant un traitement thermique à une température d'au moins 500°C (il peut notamment s'agir d'une trempe, d'un recuit ou d'un bombage).

Le contrôle thermique est la possibilité d'agir sur le rayonnement solaire et/ou le rayonnement infrarouge de grande longueur d'onde traversant un vitrage séparant un  
15 environnement extérieur d'un environnement intérieur, soit pour réfléchir le rayonnement solaire vers l'extérieur (vitrages « antisolaires » ou « de contrôle solaire »), soit pour réfléchir le rayonnement infrarouge de longueur d'onde supérieure à 5 µm vers l'intérieur (isolation thermique avec des vitrages appelés notamment « vitrages bas-émissifs »).

20 Le blindage électromagnétique est la possibilité d'annihiler, ou pour le moins de réduire, la propagation d'ondes électromagnétiques à travers un vitrage. Cette possibilité est souvent associée avec la possibilité d'agir sur le rayonnement infra-rouge traversant le vitrage. Cette application trouve un intérêt dans le domaine électronique, notamment pour la réalisation de fenêtres de blindage électromagnétique, encore  
25 appelées « filtres électromagnétiques », destinées par exemple à être disposées sur la face avant d'un écran de visualisation utilisant la technologie plasma.

Un vitrage chauffant est un vitrage dont la température peut s'élever lorsqu'il est soumis à un courant électrique. Ce type de vitrage trouve des applications dans l'automobile, voire dans le bâtiment, pour la réalisation de vitres qui permettent  
30 d'empêcher la formation, ou de supprimer, du givre ou de la buée, ou encore de supprimer la sensation de paroi froide à proximité du vitrage.

La présente invention se rapporte plus particulièrement un substrat transparent, notamment en verre, muni d'un empilement de couches minces comportant une

pluralité de couches fonctionnelles, ledit substrat pouvant être utilisé pour réaliser alternativement ou cumulativement du contrôle thermique, du blindage électromagnétique et du vitrage chauffant.

- 5 Il est connu de réaliser des empilements de couches minces pour opérer du contrôle thermique, et plus précisément du contrôle solaire, qui soient capables de conserver à la fois leurs propriétés thermiques et leurs propriétés optiques après traitement thermique, en minimisant toute apparition de défauts optiques ; L'enjeu étant alors d'avoir ainsi des empilements de couches minces à performances  
10 optiques/thermiques fixes, qu'ils subissent ou non par la suite un ou des traitement(s) thermique(s).

Une première solution a été proposée dans la demande de brevet européen N° EP 718 250. Elle préconise d'utiliser au-dessus de la ou des couches fonctionnelles à base d'argent des couches-barrière à la diffusion de l'oxygène, notamment à base de  
15 nitrure de silicium, et de déposer directement les couches d'argent sur le revêtement diélectrique sous-jacent, sans interposition de couches de primage ou de couches métalliques de protection. Cette demande de brevet décrit notamment un empilement du type :

Substrat/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ou AlN/ZnO/Ag/Nb/ZnO/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

- 20 Une seconde solution a été proposée dans la demande de brevet européen N° EP 847 965. Elle repose sur des empilements comprenant deux couches d'argent, et décrit l'utilisation à la fois d'une couche-barrière au-dessus des couches d'argent (comme précédemment) et d'une couche absorbante ou stabilisante, adjacente auxdites couches d'argent et permettant de les stabiliser.

- 25 Cette demande de brevet décrit notamment un empilement du type :

Substrat/SnO<sub>2</sub>/ZnO/Ag1/Nb/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO/Ag2/Nb/SnO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

- Dans les deux précédentes solutions, on remarque la présence de la couche métallique absorbante de « sur-bloqueur », en niobium en l'occurrence voire en titane, sur les couches d'argent, permettant d'éviter aux couches d'argent le contact avec une  
30 atmosphère réactive oxydante ou nitrurante lors du dépôt par pulvérisation réactive respectivement de la couche de SnO<sub>2</sub> ou de la couche de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Une troisième solution a depuis été divulguée dans la demande internationale de brevet N° WO 03/01105. Elle propose de déposer la couche métallique absorbante de « bloqueur » non pas sur la (ou chaque) couche fonctionnelle, mais dessous, afin de

permettre de stabiliser la couche fonctionnelle pendant le traitement thermique et améliorer la qualité optique de l'empilement après traitement thermique.

Cette demande de brevet décrit notamment un empilement du type :

Substrat/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO/Ti/Ag1/ZnO/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO/Ti/Ag2/ZnO/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

5           Toutefois, dans les plages d'épaisseurs divulguées, un tel empilement n'est pas utilisable pour réaliser un vitrage chauffant ou un vitrage de blindage électromagnétique présentant une esthétique (caractéristiques optiques) acceptable.

10           L'art antérieur connaît en outre des empilements de couches minces sur substrat qui peuvent être utilisés pour opérer du contrôle thermique et du vitrage chauffant lorsque soumis à un courant électrique. La demande internationale de brevet N° WO 01/14136 divulgue ainsi un empilement bi-couches d'argent supportant un traitement thermique de trempe, qui peut être utilisé pour opérer du contrôle solaire et pour produire de la chaleur lorsque soumis à un courant électrique. Toutefois, la  
15           résistivité de cet empilement ne permet pas vraiment de réaliser du blindage électromagnétique efficace car sa résistance par carré  $R_{\square}$  ne peut être proche et a fortiori inférieure à 1,5 ohm par carré.

20           De plus, pour l'application vitrage chauffant pour automobile, cette forte résistance par carré oblige à utiliser une batterie présentant une forte tension à ses bornes (de l'ordre de 42 Volts, standard disponible sur le marché) pour pouvoir opérer un chauffage sur toute la hauteur du vitrage. En effet, par application de la formule  $P(W) = U^2/(R_{\square} \times h^2)$ , si  $R_{\square} = 1,5$  Ohm par carré, pour arriver à  $P = 600$  W/m<sup>2</sup> (puissance dissipée estimée pour chauffer correctement) et pour obtenir une hauteur de chauffage  $h > 0,8$  mètre, il faut  $U > 24$  Volts.

25

          Il est également connu de réaliser des empilements de couches minces pour opérer du blindage électromagnétique à l'aide d'un substrat doté d'un empilement de protection électromagnétique présentant une bonne protection électromagnétique, et permettant à un utilisateur de visualiser facilement l'affichage des images grâce à une  
30           transmittance lumineuse élevée associée à une réflectance faible.

          Pour réaliser du blindage électromagnétique, l'art antérieur connaît aussi de la demande internationale de brevet N°WO 01/81262 un empilement notamment du type :

Substrat/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO/Ag1/Ti/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO/Ag2/Ti/ZnO/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Cet empilement peut supporter un traitement thermique de trempe ou de bombage. Toutefois, cet empilement ne permet pas d'obtenir une résistance par carré qui soit de beaucoup inférieure à 1,8 ohm par carré avec des caractéristiques optiques ( $T_L$ ,  $R_L$ , couleur, ...) jugées acceptables et notamment une réflexion lumineuse dans le visible  $R_L$ , faible.

Les empilements à base de couche d'argent sont fabriqués dans des unités de fabrication très complexes.

L'inconvénient majeur de l'art antérieur réside dans le fait qu'il est impératif de procéder à des modifications majeures dans la ligne de production lorsque l'on souhaite utiliser la ligne de production pour fabriquer un empilement de couches minces sur substrat qui n'a pas la (ou les) même(s) application(s) que l'empilement précédemment fabriqué sur cette même ligne.

Cette opération dure en général plusieurs heures à plusieurs jours, est fastidieuse et engendre une perte d'argent très importante car on ne peut produire de vitrages pendant cette période de transition et de mise au point.

En particulier, dès lors que le matériau de la cible diffère d'un produit au suivant, il faut remettre la chambre à la pression atmosphérique avant de changer la cible, puis remettre la chambre sous vide (de l'ordre de  $10^{-6}$  bar), ce qui est évidemment long et fastidieux.

Le but de l'invention est alors de pallier ces inconvénients en proposant un substrat muni d'un empilement de couches minces et un procédé de fabrication de ce substrat qui permettent d'obtenir un produit utilisable alternativement ou cumulativement pour réaliser du contrôle thermique et/ou du blindage électromagnétique et/ou du vitrage chauffant.

En particulier, le but de l'invention est de permettre de réaliser toute une gamme de produits sans avoir à ouvrir l'installation de dépôt pour changer de cible, afin de permettre d'économiser le temps nécessaire à la mise à l'atmosphère et surtout à la remise sous vide de l'installation après changement de cible.

La présente invention propose ainsi un empilement particulier, défini en terme de composition des différentes couches et d'épaisseur, qui peut être utilisé pour toutes ces applications à la fois, mais également un type d'empilement, défini en terme de composition des différentes couches, de plages d'épaisseur et/ou de caractéristiques optiques, dans lequel certaines valeurs d'épaisseur permettent de favoriser l'utilisation

pour une application donnée. Cet empilement est remarquable en ce qu'il présente une résistance par carré faible (résistance  $R_{\square} < 1,5$ , voire  $\leq 1,3 \Omega$  par carré) tout en conservant sensiblement ses caractéristiques lorsqu'il est soumis à un traitement thermique du type bombage ou trempe.

- 5           Ainsi, grâce à ce type d'empilement selon l'invention, pour fabriquer des empilements destinés à une seule ou seulement deux ou les trois application(s) spécifique(s), certain(s) paramètre(s) peu(ven)t être changé(s), tel que l'épaisseur de certaines couches, mais la composition reste globalement identique. Quelques heures suffisent ainsi pour modifier la ligne de production et passer de la fabrication d'un
- 10 produit ayant une ou plusieurs application(s) préférée(s) à un autre produit ayant une ou plusieurs autre(s) application(s) préférée(s).

La présente invention a ainsi pour objet un substrat transparent, notamment en verre, selon la revendication 1. Ce substrat est muni d'un empilement de couches minces comportant une pluralité de couches fonctionnelles, ledit empilement de couches

15 minces comportant au moins trois couches fonctionnelles à base d'argent, ledit empilement présentant une résistance  $R_{\square} < 1,5$ , voire  $\leq 1,3 \Omega$  par carré et ledit substrat pouvant subir au moins une opération de transformation impliquant un traitement thermique à une température d'au moins  $500^{\circ}\text{C}$ , afin de permettre de réaliser à l'aide du substrat alternativement ou cumulativement du contrôle thermique et/ou du blindage

20 électromagnétique et/ou du vitrage chauffant.

Par « ledit substrat peut subir au moins une opération de transformation impliquant un traitement thermique à une température d'au moins  $500^{\circ}\text{C}$  », on entend le fait que le traitement ne dégrade pas la qualité optique et n'engendre pas l'apparition de piqûres visibles à l'œil nu et/ou de flou en transmission lors de la réalisation d'un

25 bombage, d'une trempe ou d'un recuit à une température d'au moins  $500^{\circ}\text{C}$  ou supérieure à  $500^{\circ}\text{C}$ .

Par ailleurs, la résistance  $R_{\square}$  revendiquée est, sauf indication contraire, mesurée avant cet éventuel traitement thermique.

Dans une première application pour la réalisation d'un vitrage automobile, le

30 substrat selon l'invention présente une transmission lumineuse  $T_L \geq 70 \%$  et une résistance  $R_{\square} < 1,5$ , voire  $\leq 1,3$ , voire mieux encore  $\leq 1,2 \Omega$  par carré.

Dans une deuxième application pour la réalisation d'un vitrage de bâtiment, le substrat transparent selon l'invention présente une transmission lumineuse  $T_L \geq 40 \%$ ,

voire  $\geq 50 \%$  avec de préférence une réflexion lumineuse dans le visible  $R_L \leq 10 \%$ , voire  $\leq 8 \%$  et lorsqu'il est associé avec au moins un autre substrat pour former un vitrage, ce vitrage présente une sélectivité  $\geq 2$ , voire  $> 2$ .

Il est rappelé ici que la sélectivité est définie par le rapport entre la transmission lumineuse ( $T_L$ ) et le facteur solaire (FS), soit par  $T_L / FS$ , le facteur solaire représentant la somme de la transmission énergétique directe ( $T_E$ ) du vitrage et de l'énergie absorbée par le vitrage et ré-émise vers l'intérieur du bâtiment.

Dans une troisième application pour la réalisation d'un vitrage de blindage électromagnétique, le substrat transparent selon l'invention présente une transmission lumineuse  $T_L \geq 40 \%$ , voire  $\geq 50 \%$ , voire mieux encore  $\geq 55 \%$  et une résistance  $R_{\square} \leq 1,2$ , voire  $\leq 1 \Omega$  par carré.

L'avantage majeur engendré par le fait que le substrat de blindage électromagnétique supporte un traitement thermique du type trempe ou autre est que ainsi, on peut utiliser un substrat plus léger. En outre, les expériences montrent qu'il est toujours plus pratique au niveau industriel d'utiliser un substrat revêtu d'un empilement qui supporte un traitement thermique plutôt que d'utiliser un substrat ayant subi un traitement thermique puis de déposer un empilement dessus.

Le substrat sur lequel est déposé l'empilement est, de préférence, en verre.

D'une manière habituelle, dans le cadre de la présente invention, l'empilement étant déposé sur le substrat, ce substrat réalise un niveau 0 et les couches déposées dessus réalisent des niveaux au-dessus que l'on peut numéroté dans un ordre croissant avec des nombres entiers pour les distinguer. Dans le présent document, la numérotation est uniquement utilisée pour distinguer les couches fonctionnelles et leur ordre de dépôt.

Par couche « supérieure » ou couche « inférieure », on entend une couche qui n'est pas forcément déposée respectivement strictement au-dessus ou en dessous de la couche fonctionnelle lors de la réalisation de l'empilement, une ou plusieurs couches pouvant être intercalées. Chaque couche fonctionnelle étant associée avec une ou plusieurs couche(s) déposée(s) en dessous ou au-dessus de la couche fonctionnelle dont la présence dans l'empilement se justifie par rapport à cette couche fonctionnelle, on peut dire que l'association couche fonctionnelle avec sa (ou ses) couche(s) sous-jacente(s) et/ou sus-jacente(s) réalise « un motif ».

Selon une variante de l'invention, le substrat comporte au moins quatre couches fonctionnelles à base d'argent.

L'épaisseur totale des couches fonctionnelles à base d'argent est, de préférence, supérieure ou égale à 25 nm. Cette épaisseur totale est, de préférence, comprise sensiblement entre 35 et 50 nm lorsque l'empilement comprend trois couches fonctionnelles et sensiblement entre 28 et 64 nm lorsque l'empilement comprend au moins quatre couches fonctionnelles. Dans une variante, la somme des épaisseurs des couches d'argent est inférieure à 54 nm.

Selon une variante de l'invention, le substrat comporte au moins trois motifs identiques de couches fonctionnelles, chaque couche fonctionnelle étant associée dans chaque motif fonctionnel à au moins une couche sous-jacente et/ou sus-jacente.

Selon une autre variante de l'invention, au moins une couche fonctionnelle, et de préférence chaque couche fonctionnelle, est située entre au moins une couche diélectrique inférieure et une couche diélectrique supérieure, lesdites couches diélectriques étant, de préférence, à base de ZnO, éventuellement dopé à l'aluminium.

Selon une variante de l'invention, au moins une couche fonctionnelle, et de préférence chaque couche fonctionnelle, comporte une couche supérieure à base de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, AlN ou à base d'un mélange des deux.

Selon une variante de l'invention, le substrat est directement revêtu d'une couche à base de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, AlN ou à base d'un mélange des deux.

Selon une variante de l'invention, dans un motif fonctionnel au moins, et de préférence dans chaque motif fonctionnel, une couche métallique absorbante supérieure (appelée « sur-bloqueur »), de préférence à base de Ti, est située entre la couche fonctionnelle à base d'argent et au moins une couche diélectrique supérieure.

Selon une autre variante de l'invention, dans un motif fonctionnel au moins, et de préférence dans chaque motif fonctionnel, une couche métallique absorbante inférieure (appelée « sous-bloqueur »), de préférence à base de Ti, est située entre au moins une couche diélectrique inférieure et la couche fonctionnelle à base d'argent.

La couche métallique absorbante supérieure ou inférieure peut également être constituée d'un métal ou d'un alliage à base de nickel, chrome, niobium, zirconium, tantale, ou aluminium.

Selon une variante de l'invention, au moins un motif fonctionnel, et de préférence chaque motif fonctionnel, présente la structure suivante : ZnO/Ag/...ZnO/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et de préférence la structure suivante : ZnO/Ag/Ti/ZnO/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Selon cette variante, les épaisseurs des couches constitutives dudit motif pour l'empilement tri-couches sont, de préférence :



ZnO / Ag / ... ZnO / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et de préférence : ZnO/Ag/Ti/ZnO/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

5 à 15/10 à 17/... 5 à 15/25 à 65 nm... 5 à 15/10 à 17/ 0,2 à 3/5 à 15/25 à 65 nm

ou 7 à 15/10 à 17/... 7 à 15/25 à 65 nm... 7 à 15/10 à 17/ 0,2 à 2/7 à 15/25 à 65 nm.

- 5 Selon cette variante également, les épaisseurs des couches constitutives dudit motif pour l'empilement quadri-couches sont, de préférence :

ZnO / Ag / ... ZnO / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et de préférence : ZnO/Ag/Ti/ZnO/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

5 à 15/7 à 15/... 5 à 15/23 à 65 nm... 5 à 15/7 à 15/ 0,2 à 3/5 à 15/23 à 65 nm

ou 7 à 15/7 à 15/... 7 à 15/23 à 65, nm... 7 à 15/7 à 15/ 0,2 à 2/7 à 15/23 à 65 nm.

- 10 L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'un substrat transparent, notamment en verre, muni d'un empilement de couches minces comportant une pluralité de couches fonctionnelles, caractérisé en ce qu'au moins trois couches fonctionnelles à base d'argent sont déposées sur ledit substrat, en ce que ledit empilement présente une résistance  $R_{\square} < 1,5$ , voire  $\leq 1,3 \Omega$  par carré et en ce que ledit
- 15 substrat peut subir au moins une opération de transformation impliquant un traitement thermique à une température d'au moins 500°C, afin de permettre de réaliser alternativement ou cumulativement à l'aide du substrat du contrôle thermique et/ou du blindage électromagnétique et/ou du vitrage chauffant.

- 20 Selon une variante de l'invention, au moins quatre couches fonctionnelles à base d'argent sont déposées sur ledit substrat.

- L'épaisseur totale des couches fonctionnelles à base d'argent déposées est, de préférence, supérieure ou égale à 25 nm. Cette épaisseur totale est, de préférence, comprise sensiblement entre 35 et 50 nm lorsque l'empilement comprend trois couches fonctionnelles et sensiblement entre 28 et 64 nm lorsque l'empilement comprend au
- 25 moins quatre couches fonctionnelles.

Selon une variante de l'invention, au moins trois motifs identiques de couches fonctionnelles sont déposés sur ledit substrat, chaque couche fonctionnelle étant associée dans chaque motif fonctionnel à au moins une couche sous-jacente et/ou sus-jacente.

- 30 Selon une variante de l'invention, pour au moins une couche fonctionnelle, et de préférence chaque couche fonctionnelle, au moins une couche diélectrique inférieure est déposée sous ladite couche fonctionnelle et une couche diélectrique supérieure est déposée sur ladite couche fonctionnelle, lesdites couches diélectriques étant, de préférence, à base de ZnO, éventuellement dopé à l'aluminium.

Selon une variante de l'invention, une couche supérieure à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{AlN}$  ou à base d'un mélange des deux est déposée au-dessus d'au moins une couche fonctionnelle, et de préférence au-dessus de chaque couche fonctionnelle.

5 Selon une variante de l'invention, ledit substrat est directement revêtu d'une couche à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{AlN}$  ou à base d'un mélange des deux, déposée préalablement au dépôt de toutes les autres couches.

10 Selon une variante de l'invention, dans un motif fonctionnel au moins, et de préférence dans chaque motif fonctionnel, une couche métallique absorbante supérieure, de préférence à base de  $\text{Ti}$ , est déposée au-dessus de la couche fonctionnelle à base d'argent et au-dessous d'au moins une couche diélectrique supérieure.

Selon une autre variante de l'invention, dans un motif fonctionnel au moins, et de préférence dans chaque motif fonctionnel, une couche métallique absorbante inférieure, de préférence à base de  $\text{Ti}$ , est déposée au-dessus d'au moins une couche diélectrique inférieure et au-dessous de la couche fonctionnelle à base d'argent.

15 Selon une variante de l'invention, au moins un motif fonctionnel, et de préférence chaque motif fonctionnel, déposé présente la structure suivante :  $\text{ZnO}/\text{Ag}/\dots\text{ZnO}/\text{Si}_3\text{N}_4$  et de préférence la structure suivante :  $\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{Ti}/\text{ZnO}/\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Selon cette variante de l'invention, les épaisseurs des couches déposées constitutives dudit motif pour l'empilement tri-couches sont, de préférence :

20  $\text{ZnO} / \text{Ag} / \dots \text{ZnO} / \text{Si}_3\text{N}_4$  et de préférence :  $\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{Ti}/\text{ZnO}/\text{Si}_3\text{N}_4$   
5 à 15/10 à 17/...5 à 15/25 à 65 nm... 5 à 15/10 à 17/ 0,2 à 3/5 à 15/25 à 65 nm  
ou 7 à 15/10 à 17/...7 à 15/25 à 65 nm... 7 à 15/10 à 17/ 0,2 à 2/7 à 15/25 à 65 nm.

25 Selon cette variante de l'invention également, les épaisseurs des couches déposées constitutives dudit motif pour l'empilement quadri-couches sont, de préférence :

$\text{ZnO} / \text{Ag} / \dots \text{ZnO} / \text{Si}_3\text{N}_4$  et de préférence :  $\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{Ti}/\text{ZnO}/\text{Si}_3\text{N}_4$   
5 à 15/7 à 15/...5 à 15/23 à 65 nm... 5 à 15/7 à 15/ 0,2 à 3/5 à 15/23 à 65 nm  
ou 7 à 15/7 à 15/...7 à 15/23 à 65 nm... 7 à 15/7 à 15/ 0,2 à 2/7 à 15/23 à 65 nm.

30 Selon une variante de l'invention, le dépôt des motifs fonctionnels est opéré en passant plusieurs fois ledit substrat dans un dispositif unique de fabrication.

Selon cette variante de l'invention, lorsque ledit empilement comporte quatre couches fonctionnelles à base d'argent, le dépôt des motifs est, de préférence, opéré par paire en passant deux fois ledit substrat dans un dispositif unique de fabrication, selon

des conditions de dépôt sensiblement identiques pour les deux passages et de préférence, en conservant le substrat dans le vide entre les deux passages.

Selon cette variante de l'invention également, les épaisseurs des couches déposées sont, de préférence, sensiblement identiques lors de chacun des deux passages.

- 5 Par ailleurs, lorsque le substrat selon l'invention subit une opération de transformation impliquant un traitement thermique à une température d'au moins 500°C sa résistance  $R_{\square}$  est, de préférence, diminuée d'au moins 10 %, voire d'au moins 15 %.

- 10 L'invention a également pour objet un vitrage de contrôle thermique et/ou de blindage électromagnétique et/ou chauffant incorporant au moins un substrat selon l'invention.

L'invention a également pour objet l'utilisation du substrat selon l'invention pour réaliser alternativement ou cumulativement du contrôle thermique et/ou du blindage électromagnétique et/ou du vitrage chauffant.

- 15 Avantageusement, les économies réalisées par la mise en œuvre du procédé selon l'invention lors de la réalisation d'empilement selon l'invention sont énormes, car il n'est plus nécessaire d'arrêter la ligne de production pendant de longues journées ou au moins de longues heures lorsque l'on veut produire des empilements ayant une (ou plusieurs) application(s) différente(s). Quelques heures suffisent pour modifier les  
20 paramètres de production sur la ligne et obtenir un produit commercialisable ayant l'(ou les) application(s) souhaitée(s).

- Avantageusement également, le substrat selon l'invention peut être utilisé pour réaliser des vitrages monolithiques, double ou triple vitrages, vitrages feuilletés, pour réaliser alternativement ou cumulativement du contrôle thermique et/ou du blindage  
25 électromagnétique et/ou du vitrage chauffant.

Ainsi, pour l'application automobile, il est possible de réaliser un vitrage feuilleté incorporant un substrat selon l'invention, ce vitrage réalisant à la fois :

- du contrôle thermique (et plus précisément du contrôle solaire pour réfléchir vers l'extérieur du véhicule le rayonnement solaire),
- 30 - du blindage électromagnétique pour protéger l'intérieur du véhicule du rayonnement électromagnétique extérieur et.
- du vitrage chauffant permettant de faire fondre du givre ou de vaporiser de la buée.

De même, pour l'application bâtiment, il est possible de réaliser un double vitrage incorporant un substrat selon l'invention, ce vitrage réalisant à la fois,

- du contrôle thermique (du contrôle solaire pour réfléchir vers l'extérieur de la pièce équipée du vitrage le rayonnement solaire et/ou de l'isolation thermique pour réfléchir vers l'intérieur de la pièce équipée du vitrage le rayonnement interne) :
- du blindage électromagnétique pour protéger l'intérieur de la pièce équipée du vitrage du rayonnement électromagnétique extérieur, et
- du vitrage chauffant permettant de désembuer ou d'empêcher la formation de buée et d'empêcher la sensation de « paroi froide » à proximité du vitrage.

Avantageusement, ces vitrages incorporant un substrat selon l'invention présentent des couleurs en réflexion et en transmission esthétiquement acceptables.

La présente invention sera mieux comprise à la lecture de la description détaillée ci-après d'exemples de réalisation non limitatifs et des figures ci-jointes :

- La figure 1 illustre les valeurs de taux de réflexion lumineuse vers l'extérieur des exemples 11 et 13 en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  ;
- La figure 2 illustre les taux de transmission lumineuse, respectivement, de l'exemple 21 selon l'invention et de l'exemple comparatif 22 en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ , ainsi que la courbe de Parry-Moon de densité d'énergie solaire D en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  ;
- La figure 3 illustre les taux de transmission lumineuse, respectivement, de l'exemple 21 selon l'invention et de l'exemple comparatif 22 en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ , ainsi que la sensibilité de l'œil humain Y sur une échelle H normalisée ;
- La figure 4 illustre les taux de transmission lumineuse, respectivement, des exemples 23 et 24 selon l'invention et de l'exemple comparatif 25 en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ , ainsi que la courbe de Parry-Moon de densité d'énergie solaire D en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  ; et
- La figure 5 illustre un schéma d'assemblage d'un vitrage de blindage électromagnétique mettant en œuvre le substrat selon l'invention.

1- Exemples d'empilements pour des vitrages chauffant et plus particulièrement pour des pare-brise alimentés en 12 V

La puissance dissipée pour chauffer correctement est estimée généralement à 600 W/m<sup>2</sup>.

5 Or  $P(W) = U^2/(R_{\square} \times h^2)$ . Si  $U=12V$ , il faut  $R_{\square} = 1$  Ohm par carré pour  $h = 50$  cm ;  $h$  correspondant à la hauteur de la « fenêtre » dans laquelle est réalisé le chauffage afin d'empêcher la formation de buée et/ou de givre (en pratique, la tension  $U$  est de 12 à 14 V, ce qui correspond à la tension aux bornes des batteries de la majorité des véhicules de locomotion actuellement produits ; toutefois, cette tension pourrait être  
10 comprise entre 12 et 24 V).

Pour l'application automobile, un empilement présentant les caractéristiques suivantes (en feuilleté) peut être jugé satisfaisant :

- $R_{\square} \leq 1,2$  Ohm par carré ;
- Bonne qualité (pas de défauts perceptibles à l'œil nu) après bombage ;
- 15 •  $T_L \geq 70\%$  et  $R_L$  limitée ;
- Couleur en réflexion jugée esthétique (de préférence  $a^* \leq 0$  et  $b^* \leq 0$ ) ;
- durabilités mécanique et chimique satisfaisantes.

Les solutions à deux couches d'argent encapsulées dans des diélectriques ne permettent pas d'obtenir à la fois une  $T_L \geq 70\%$ , une résistance  $R_{\square} \leq 1,2 \Omega$  par carré et  
20 une couleur acceptable.

Pour parvenir au résultat souhaité, il apparaît préférable :

- de positionner l'empilement de couches comportant les couches fonctionnelles en face 3 (la face 1 étant la face la plus à l'extérieur du véhicule et la face 4 étant la face la plus à l'intérieur) ; et
- 25 • de déposer plus de deux couches d'argent eu égard à l'épaisseur totale des couches d'argent nécessaire.

Des exemples de constitution d'empilements selon l'invention sont donnés ci-après avec des empilements à trois couches fonctionnelles (exemples 11, 12 et 14) et à quatre couches fonctionnelles (exemples 15 et 16), les résultats ayant été mesurés après  
30 une opération de trempe à 620 °C pendant environ 8 min.

Exemple 11 selon l'invention, tri-couches :

Couches	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZnO	Ag1	ZnO	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZnO	Ag2	ZnO	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZnO	Ag3	ZnO	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
Epaisseur (nm)	37	7	12,5	8	49	7	12,5	8	53	7	12,5	8	29

extérieur/verre (2,1mm)/PVB (0,76mm)/Ag3/Ag2/Ag1/verre (1,6mm)/habitacle

Exemple 12 selon l'invention, tri-couches : Même empilement que l'exemple

- 5 11 avec en outre un sur-bloqueur en titane au-dessus de chaque couche fonctionnelle (épaisseur de l'ordre de 0,5 nm à 1 nm)

Exemple 13, exemple comparatif bi-couches :

Couches	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZnO	Ag1	ZnO	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZnO	Ag2	ZnO	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
Epaisseur (nm)	24	8	8	6	70	8	7	6	26

- 10 extérieur/verre (2,1mm)/PVB (0,76mm)/Ag3/Ag2/Ag1/verre (1,6mm)/habitacle avec en outre un sous-bloqueur en titane au-dessous de chaque couche fonctionnelle (épaisseur de l'ordre de 0,5 nm à 1 nm)

Exemple 14 selon l'invention, tri-couches :

Couches	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZnO	Ag1	ZnO	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZnO	Ag2	ZnO	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZnO	Ag3	ZnO	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
Epaisseur (nm)	37	7	12,5	8	52	7	13,5	8	52	7	14	8	31

extérieur/verre (2,1mm)/PVB (0,76mm)/Ag3/Ag2/Ag1/verre (1,6mm)/habitacle

15

## Caractéristiques techniques des vitrages feuilletés mesurées :

Exemple	R <sub>□</sub> (Ohm/□)	T <sub>L</sub> (%)	T <sub>B</sub> (%)	R <sub>L</sub> (%) ext.	a*(R <sub>ext</sub> )	b*(R <sub>ext</sub> )	R <sub>B</sub> (%)
11	1,09	70,4	30,4	12,1	-10,9	11,7	46,0
12	1,00	70,1	30,8	14,2	-9,3	7,9	46,1
13	4,60	76,1	46,1	17,8	-4,8	-1,9	29,8
14	1,00	70,5	31,4	11,5	-7,5	2,7	44,8

Exemple 15 selon l'invention, quadri-couches :

Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZnO	Ag1	ZnO	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZnO	Ag2	ZnO	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZnO	Ag3	ZnO	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZnO	Ag4	ZnO	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
37	8	7	7	37	8	7	8	58	8	7	7	50	8	7,5	7	23

20

extérieur/verre (2,1mm)/PVB (0,76mm)/Ag3/Ag2/Ag1/verre (1,6mm)/habitacle

**Exemple 16 selon l'invention, quadri-couches :**

Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZnO	Ag	ZnO	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZnO	Ag	ZnO	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZnO	Ag	ZnO	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZnO	Ag	ZnO	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
28	8	9	7	58	8	9	7	56	8	9	7	58	8	9	7	28

extérieur/verre (2,1mm)/PVB (0,76mm)/Ag3/Ag2/Ag1/verre (1,6mm)/habitable

Cet exemple 16 est obtenu par double passage du substrat dans une unité de

5 dépôt d'un empilement à deux couches d'argent.

**Caractéristiques techniques des vitrages feuilletés mesurées :**

Exemple	R <sub>□</sub> (Ohm/□)	T <sub>L</sub> (%)	T <sub>E</sub> (%)	R <sub>L</sub> (%) ext.	a*(R <sub>ext</sub> )	b*(R <sub>ext</sub> )	R <sub>E</sub> (%)
15	1,4	70,1	38,9	11,3	6,1	-9,9	31,8
16	1,03	70,3	31,7	8,3	-1,8	-2,5	40,4

10 La résistivité des empilements, calculée à partir de la résistance par carrée mesurée sans contact à l'aide d'un dispositif Nagy est de l'ordre de  $4,2 \cdot 10^{-6}$  Ohm.cm pour les exemples tri-couches selon l'invention 11 et 12, alors qu'elle est de l'ordre de  $7 \cdot 10^{-6}$  Ohm.cm pour l'exemple bi-couches comparatif 13.

15 Les exemples selon l'invention 11, 12, 14, 15 et 16 sont relativement stables en terme de T<sub>L</sub>, R<sub>L</sub> et couleur.

Les valeurs de réflexion énergétique sont très élevées, ce qui était attendu au regard de l'épaisseur cumulée d'argent (3×12,75 nm). Une excellente sélectivité (T<sub>L</sub>/FS proche, voire supérieure à 2 pour un échantillon feuilleté) a été obtenue.

20 La résistivité des couches d'argent incluses dans les empilements tri-couches comportant des couches d'argent présentant une épaisseur d'environ 13 nm est étonnamment basse par rapport aux valeurs obtenues avec un empilement bi-couches comportant des couches d'argent présentant une épaisseur d'environ 8 à 9 nm.

25 La qualité optique des quatre exemples selon l'invention après bombage est satisfaisante : il n'y a pas de flou ni de piqûres de corrosion observable dans les conditions habituelles.

La durabilité chimique et mécanique de ces empilements selon l'invention est également très bonne.

2- Exemples d'empilements pour des vitrages de contrôle thermique, particulièrement de contrôle solaire pour le bâtiment

Les performances d'un produit de contrôle solaire sont évaluées à partir du critère de « sélectivité », c'est à dire le rapport entre la transmission lumineuse du vitrage ( $T_L$ ) et le pourcentage d'énergie solaire pénétrant à l'intérieur du bâtiment (Facteur Solaire – F.S.). Afin d'obtenir la plus importante sélectivité possible, tout en gardant un bon niveau de transmission lumineuse (nécessaire pour le confort des occupants des locaux), il est important de chercher à obtenir un vitrage qui assurera une coupure en transmission aussi abrupte que possible entre le domaine visible et le domaine infrarouge et ainsi éviter la transmission de l'énergie contenue dans cette partie du spectre (courbe Parry-Moon ; PM). Le spectre idéal d'un vitrage de contrôle solaire est donc une fonction créneau assurant la transmission dans le visible et coupant totalement dans l'infrarouge.

La définition d'empilements tri-couches et quadri-couches d'argent selon l'invention permet d'augmenter cette sélectivité. En effet, pour des épaisseurs d'argent et de diélectrique bien choisies, le spectre en transmission d'un vitrage comportant ce type d'empilement se rapproche d'une fonction créneau et permet donc, à niveau de transmission égal, d'augmenter sensiblement la sélectivité. Ceci peut être obtenu sans perdre la neutralité en couleur des vitrages, aussi bien en transmission qu'en réflexion.

20

Des exemples de constitution d'empilements sont donnés ci-après avec des empilements à trois couches fonctionnelles (exemples 21 et 23) et à quatre couches fonctionnelles (exemple 24), comparés avec des empilements à deux couches fonctionnelles (exemples 22 et 25), respectivement pour obtenir un niveau transmission de 50 % (exemples 21 et 22), et un niveau transmission de 60 % (exemples 23 à 25) et une sélectivité optimisée.

Tous ces exemples ont été réalisés selon le schéma suivant :  
extérieur/verre (6 mm)/empilement/espace(15 mm)/verre (6 mm)/intérieur,  
avec un espace rempli d'argon à 90 % et 10 % d'air sec et les résultats donnés ci-après ont été mesurés après une opération de trempe à 620 °C pendant environ 8 min.

30



Exemples 21 tri-couches selon l'invention et 22 bi-couches comparatif  
présentant chacun une transmission lumineuse de 50 % (épaisseurs des couches en nm):

Ex	Verre	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZnO	Ag1	ZnO	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZnO	Ag2	ZnO	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZnO	Ag3	ZnO	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
21	6 mm	35	10	16,2	10	55	10	16,2	10	55	10	16,2	10	33
22	6 mm	26	10	9,2	10	63	10	19	10	20				

Une couche de sur-bloqueur en Ti d'environ 1 nm d'épaisseur a en outre été positionnée  
juste au-dessus de chaque couche fonctionnelle.

5

Caractéristiques techniques mesurées :

	T <sub>L</sub> (%)	λ <sub>d</sub> (nm)	p <sub>e</sub> (%)	R <sub>int</sub> (%)	L <sub>int</sub> *	a <sub>int</sub> *	b <sub>int</sub> *	R <sub>ext</sub> (%)	L <sub>ext</sub> *	a <sub>ext</sub> *	b <sub>ext</sub> *	T <sub>E</sub> (P.M. masse2)	T <sub>L</sub> /T <sub>E</sub>
Ex.21	50,2	501	6,6	12,7	42,3	-3,4	-3,1	13,8	43,9	-1,0	-1,3	20,0	2,51
Ex.22	49,3	514	3,3	23,0	55,1	0,7	5,9	19,2	50,9	-3,1	-9,2	24,2	2,04

La couleur dominante exprimée par λ<sub>d</sub> et la pureté exprimée par p<sub>e</sub> sont  
mesurées ici en transmission.

10

Exemples 23 tri-couches selon l'invention, 24 quadri-couches selon  
l'invention et 25 bi-couches comparatif présentant chacun une transmission lumineuse  
de 60 % (épaisseurs des couches en nm):

Ex	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZnO	Ag1	ZnO	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZnO	Ag2	ZnO	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZnO	Ag3	ZnO	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZnO	Ag4	ZnO	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
23	30	15	14	15	50	15	14	15	50	15	14	15	30				
24	24	15	12,5	15	52	15	12,5	15	52	15	12,5	15	52	15	12,5	15	24
25	25	10	9,5	15	52	15	17	15	47								

Une couche de sur-bloqueur en Ti d'environ 1 nm d'épaisseur a en outre été positionnée

15

juste sur chaque couche fonctionnelle.

Caractéristiques techniques mesurées :

	$T_L$ (%)	$\lambda_d$ (nm)	$p_e$ (%)	$R_{int}$ (%)	$L_{int}^*$	$a_{int}^*$	$b_{int}^*$	$R_{ext}$ (%)	$L_{ext}^*$	$a_{ext}^*$	$b_{ext}^*$	$T_E$ (P.M. masse2)	$T_L/T_E$
23	57,0	541	3,5	12,3	41,7	-0,9	-8,6	12,7	42,3	-2,6	-8,7	25,2	2,26
24	58,0	537	2,9	12,6	42,2	-6,6	0,7	12,2	41,5	-4,5	-1,7	24,8	2,34
25	60,1	515	3,2	19,0	50,7	2,1	1,3	15,7	46,6	-2,2	-9,8	29,5	2,04

Comme précédemment, la couleur dominante exprimée par  $\lambda_d$  et la pureté exprimée par  $p_e$  sont mesurées ici en transmission.

La comparaison des spectres des exemples selon l'invention 21, 23 et 24 avec les exemples comparatifs 22 et 25 sur l'ensemble du spectre solaire, illustrée figures 2 à 4, montre bien que les empilements tri-couches permettent de se rapprocher de la fonction créneau (pente très abrupte de la chute de transmission vers 780 nm (fin du domaine visible, début du domaine infrarouge). Il en va de même pour les empilements quadri-couches. Par ailleurs, cette augmentation de la sélectivité n'est pas obtenue au détriment de la colorimétrie du vitrage, la couleur en réflexion extérieure du vitrage étant neutre (dans le système  $L^*a^*b^*$ )  $a^*$  et  $b^*$  étant négatifs et de faible valeur absolue. De plus, la couleur en transmission n'a pas une plus grande pureté, ce qui permet aux occupants des locaux d'apprécier l'environnement extérieur en vraies couleurs. Ce dernier point est observable sur la figure 3 montrant la superposition des spectres des exemples 21 et 22 et de la sensibilité de l'œil humain. En effet, ce graphique montre que le filtre optique réalisé à l'aide de l'empilement de couches minces de l'exemple 21 est plus large, en terme de longueur d'onde, que la distribution de la sensibilité de l'œil humain.

### 3- Exemples d'empilements pour des vitrages de blindage électromagnétique et plus particulièrement pour des écrans plasma

La structure de l'empilement réalisé pour vérifier l'intérêt de l'invention pour le blindage électromagnétique est la suivante :

substrat en verre clair (2mm)/empilement de couches minces présentant au moins trois couches fonctionnelles.

La trempe réalisée préalablement aux mesure a été provoquée par un recuit du substrat muni de l'empilement à une température d'environ 620 °C pendant 5 min.

Exemple 31 selon l'invention, quadri-couches :

Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZnO	Ag <sub>1</sub>	ZnO	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZnO	Ag <sub>2</sub>	ZnO	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZnO	Ag <sub>3</sub>	ZnO	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZnO	Ag <sub>4</sub>	ZnO	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
22	15	12,5	10	48	15	12,5	10	48	15	12,5	10	48	15	12,5	10	22

5 avec en outre un sur-bloqueur en titane au-dessus de chaque couche fonctionnelle  
(épaisseur de l'ordre de 0,5 nm à 1 nm)

Exemple 32 selon l'invention, quadri-couches :

Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZnO	Ag <sub>1</sub>	ZnO	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZnO	Ag <sub>2</sub>	ZnO	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZnO	Ag <sub>3</sub>	ZnO	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZnO	Ag <sub>4</sub>	ZnO	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
30	15	14	10	65	15	13	10	60	15	14	10	65	15	14	10	30

10 avec en outre un sur-bloqueur en titane au-dessus de chaque couche fonctionnelle  
(épaisseur de l'ordre de 0,5 nm à 1 nm)

Exemple 33 selon l'invention, quadri-couches :

Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZnO	Ag <sub>1</sub>	ZnO	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZnO	Ag <sub>2</sub>	ZnO	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZnO	Ag <sub>3</sub>	ZnO	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZnO	Ag <sub>4</sub>	ZnO	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
17	15	10	15	37	15	10	15	34	15	10	15	37	15	10	15	17

15 avec en outre un sur-bloqueur en titane au-dessus de chaque couche fonctionnelle  
(épaisseur de l'ordre de 0,5 nm à 1 nm)

## Caractéristiques techniques mesurées après recuit :

Exemple	R <sub>□</sub> (Ohm/□)	résistivité (10 <sup>-6</sup> Ω.cm)	T <sub>L</sub> (%)	R <sub>L</sub> (%)	λ <sub>d</sub> (nm)	p <sub>e</sub> (%)
31	0,9	4,5	72	6	490	9
32	0,7	3,9	70	10	450	5
33	1,2	4,8	72	7	520	5

La couleur dominante exprimée par λ<sub>d</sub> et la pureté exprimée par p<sub>e</sub> sont mesurées ici en réflexion.

20

Il apparaît que la trempe entraîne une baisse de la résistivité de l'argent et entraîne une modification très limitée des propriétés optiques de l'empilement. En effet, pour l'exemple 31, la résistance de cet empilement avant recuit était R<sub>□</sub> = 1,1 Ω/□ (pour une résistivité de 5,5.10<sup>-6</sup> Ohm.cm) soit une diminution d'environ 18 %, pour l'exemple 25 32, la résistance de cet empilement avant recuit était R<sub>□</sub> = 0,9 Ω/□ (pour une résistivité de 5,0.10<sup>-6</sup> Ohm.cm) soit une diminution d'environ 22 % et pour l'exemple 33, la résistance de cet empilement avant recuit était R<sub>□</sub> = 1,5 Ω/□ soit une diminution

d'environ 20 %. Toutefois, la trempe n'entraîne pas de modification majeure de la couleur.

L'empilement selon l'invention peut être utilisé dans un assemblage présentant  
5 par exemple la structure illustrée figure 5, afin de réaliser un filtre électromagnétique pour un écran utilisant la technologie plasma. Cet assemblage comporte :

- 1- Une couche anti-reflet optionnelle ;
- 2- Un substrat en verre clair, qui pourrait également être teinté ;
- 3- Un empilement de couches minces présentant au moins trois couches  
10 fonctionnelles ;
- 4- Une feuille de matière plastique en PVB, qui pourrait également être en PSA optionnelle ;
- 5- Un film PET optionnel.

L'empilement de couches minces est ainsi positionné en face deux de  
15 l'assemblage.

Le substrat recevant l'empilement peut être trempé après le dépôt de l'empilement.

La présente invention est décrite dans ce qui précède à titre d'exemple. Il est  
20 entendu que l'homme du métier est à même de réaliser différentes variantes de l'invention sans pour autant sortir du cadre du brevet tel que défini par les revendications.

## REVENDICATIONS

1. Substrat transparent, notamment en verre, muni d'un empilement de couches minces comportant une pluralité de couches fonctionnelles, **caractérisé en ce**  
5 **que** ledit empilement de couches minces comporte au moins trois couches fonctionnelles à base d'argent, **en ce que** ledit empilement présente une résistance  $R_{\square} < 1,5 \Omega$  par carré et **en ce que** ledit substrat peut subir au moins une opération de transformation impliquant un traitement thermique à une température d'au moins 500°C.
- 10 2. Substrat transparent selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** présente une transmission lumineuse  $T_L \geq 70 \%$ .
3. Substrat transparent selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** présente une transmission lumineuse  $T_L \geq 40 \%$  et **en ce que** lorsqu'il est associé avec au moins un autre substrat pour former un vitrage, ce vitrage présente une sélectivité  $\geq$
- 15 2.
4. Substrat transparent selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** présente une transmission lumineuse  $T_L \geq 40 \%$  et une résistance  $R_{\square} \leq 1,1 \Omega$  par carré.
5. Substrat transparent selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** comporte au moins quatre couches fonctionnelles à
- 20 base d'argent.
6. Substrat transparent selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'épaisseur totale des couches fonctionnelles à base d'argent est supérieure ou égale à 25 nm et est de préférence comprise entre 35 et 50 nm lorsque l'empilement comprend trois couches fonctionnelles et entre 28 et 64 nm
- 25 lorsque l'empilement comprend au moins quatre couches fonctionnelles.
7. Substrat transparent selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** comporte au moins trois motifs identiques de couches fonctionnelles, chaque couche fonctionnelle étant associée dans chaque motif fonctionnel à au moins une couche sous-jacente et/ou sus-jacente.
- 30 8. Substrat transparent selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'au** moins une couche fonctionnelle, et de préférence chaque couche fonctionnelle, est située entre au moins une couche diélectrique

inférieure et une couche diélectrique supérieure, lesdites couches diélectriques étant, de préférence, à base de ZnO, éventuellement dopé à l'aluminium.

9. Substrat transparent selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**au moins une couche fonctionnelle, et de préférence  
5 chaque couche fonctionnelle, comporte une couche supérieure à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , AlN ou à base d'un mélange des deux.

10. Substrat transparent selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** est directement revêtu d'une couche à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , AlN ou à base d'un mélange des deux.

10 11. Substrat transparent selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** dans un motif fonctionnel au moins, et de préférence dans chaque motif fonctionnel, une couche métallique absorbante supérieure, de préférence à base de Ti, est située entre la couche fonctionnelle à base d'argent et au moins une couche diélectrique supérieure.

15 12. Substrat transparent selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** dans un motif fonctionnel au moins, et de préférence dans chaque motif fonctionnel, une couche métallique absorbante inférieure, de préférence à base de Ti, est située entre au moins une couche diélectrique inférieure et la couche fonctionnelle à base d'argent.

20 13. Substrat transparent selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**au moins un motif fonctionnel, et de préférence chaque motif fonctionnel, présente la structure suivante :  $\text{ZnO}/\text{Ag}/\dots\text{ZnO}/\text{Si}_3\text{N}_4$  et de préférence la structure suivante :  $\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{Ti}/\text{ZnO}/\text{Si}_3\text{N}_4$ .

25 14. Substrat transparent selon la revendication précédente, **caractérisé en ce que** les épaisseurs des couches constitutives dudit motif pour l'empilement tri-couches sont :

$\text{ZnO} / \text{Ag} / \dots \text{ZnO} / \text{Si}_3\text{N}_4$  et de préférence :  $\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{Ti}/\text{ZnO}/\text{Si}_3\text{N}_4$

5 à 15/10 à 17/...5 à 15/25 à 65 nm... 5 à 15/10 à 17/ 0,2 à 3/5 à 15/25 à 65 nm.

30 15. Substrat transparent selon la revendication 13, **caractérisé en ce que** les épaisseurs des couches constitutives dudit motif pour l'empilement quadri-couches sont :

$\text{ZnO} / \text{Ag} / \dots \text{ZnO} / \text{Si}_3\text{N}_4$  et de préférence :  $\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{Ti}/\text{ZnO}/\text{Si}_3\text{N}_4$

5 à 15/7 à 15/...5 à 15/23 à 65 nm... 5 à 15/7 à 15/ 0,2 à 3/5 à 15/23 à 65 nm.

16. Procédé de fabrication d'un substrat transparent, notamment en verre, muni d'un empilement de couches minces comportant une pluralité de couches fonctionnelles, **caractérisé en ce qu'au moins trois couches fonctionnelles à base d'argent sont déposées sur ledit substrat, en ce que ledit empilement présente une**  
5 **résistance  $R_{\square} < 1,5 \Omega$  par carré et en ce que ledit substrat peut subir au moins une**  
**opération de transformation impliquant un traitement thermique à une température d'au moins 500°C.**

17. Procédé selon la revendication 16, **caractérisé en ce qu'au moins quatre couches fonctionnelles à base d'argent sont déposées sur ledit substrat.**

10 18. Procédé selon la revendication 16 ou la revendication 17, **caractérisé en ce que l'épaisseur totale des couches fonctionnelles à base d'argent déposées est supérieure ou égale à 25 nm et est de préférence comprise entre 35 et 50 nm lorsque l'empilement comprend trois couches fonctionnelles et entre 28 et 64 nm lorsque l'empilement comprend au moins quatre couches fonctionnelles.**

15 19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 18, **caractérisé en ce qu'au moins trois motifs identiques de couches fonctionnelles sont déposés sur ledit substrat, chaque couche fonctionnelle étant associée dans chaque motif fonctionnel à au moins une couche sous-jacente et/ou sus-jacente.**

20 20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 19, **caractérisé en ce que pour au moins une couche fonctionnelle, et de préférence chaque couche fonctionnelle, au moins une couche diélectrique inférieure est déposée sous ladite couche fonctionnelle et une couche diélectrique supérieure est déposée sur ladite couche fonctionnelle, lesdites couches diélectriques étant, de préférence, à base de ZnO, éventuellement dopé à l'aluminium.**

25 21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 20, **caractérisé en ce qu'une couche supérieure à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , AlN ou à base d'un mélange des deux est déposée au-dessus d'au moins une couche fonctionnelle, et de préférence au-dessus de chaque couche fonctionnelle.**

30 22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 21, **caractérisé en ce que ledit substrat est directement revêtu d'une couche à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , AlN ou à base d'un mélange des deux.**

23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 22, **caractérisé en ce que dans un motif fonctionnel au moins, et de préférence dans chaque motif fonctionnel, une couche métallique absorbante supérieure, de préférence à base de Ti,**

est déposée au-dessus de la couche fonctionnelle à base d'argent et au-dessous d'au moins une couche diélectrique supérieure.

24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 22, **caractérisé en ce que** dans un motif fonctionnel au moins, et de préférence dans chaque motif fonctionnel, une couche métallique absorbante inférieure, de préférence à base de Ti, est déposée au-dessus d'au moins une couche diélectrique inférieure et au-dessous de la couche fonctionnelle à base d'argent.

25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 24, **caractérisé en ce qu'au moins un motif fonctionnel**, et de préférence chaque motif fonctionnel, déposé présente la structure suivante :  $\text{ZnO/Ag/...ZnO/Si}_3\text{N}_4$  et de préférence la structure suivante :  $\text{ZnO/Ag/Ti/ZnO/Si}_3\text{N}_4$ .

26. Procédé selon la revendication précédente, **caractérisé en ce que** les épaisseurs des couches constitutives dudit motif pour l'empilement tri-couches sont :  $\text{ZnO / Ag / ...ZnO / Si}_3\text{N}_4$  et de préférence :  $\text{ZnO/Ag/Ti/ZnO/Si}_3\text{N}_4$  5 à 15/10 à 17/...5 à 15/25 à 65 nm... 5 à 15/10 à 17/ 0,2 à 3/5 à 15/25 à 65 nm.

27. Procédé selon la revendication 25, **caractérisé en ce que** les épaisseurs des couches constitutives dudit motif pour l'empilement quadri-couches sont :  $\text{ZnO / Ag / ...ZnO / Si}_3\text{N}_4$  et de préférence :  $\text{ZnO/Ag/Ti/ZnO/Si}_3\text{N}_4$  5 à 15/7 à 15/...5 à 15/23 à 65 nm... 5 à 15/7 à 15/ 0,2 à 3/5 à 15/23 à 65 nm.

28. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 27, **caractérisé en ce que** le dépôt des motifs fonctionnels est opéré en passant plusieurs fois ledit substrat dans un dispositif unique de fabrication.

29. Procédé selon la revendication précédente, **caractérisé en ce que** lorsque ledit empilement comporte quatre couches fonctionnelles à base d'argent, le dépôt des motifs est opéré par paire en passant deux fois ledit substrat dans un dispositif unique de fabrication.

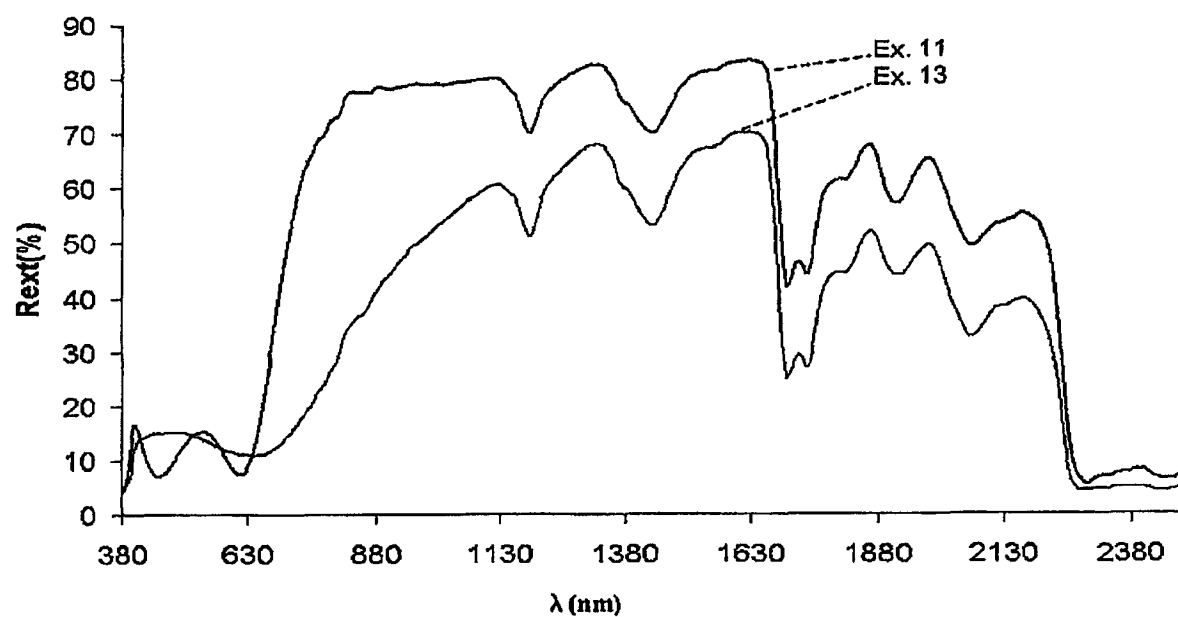
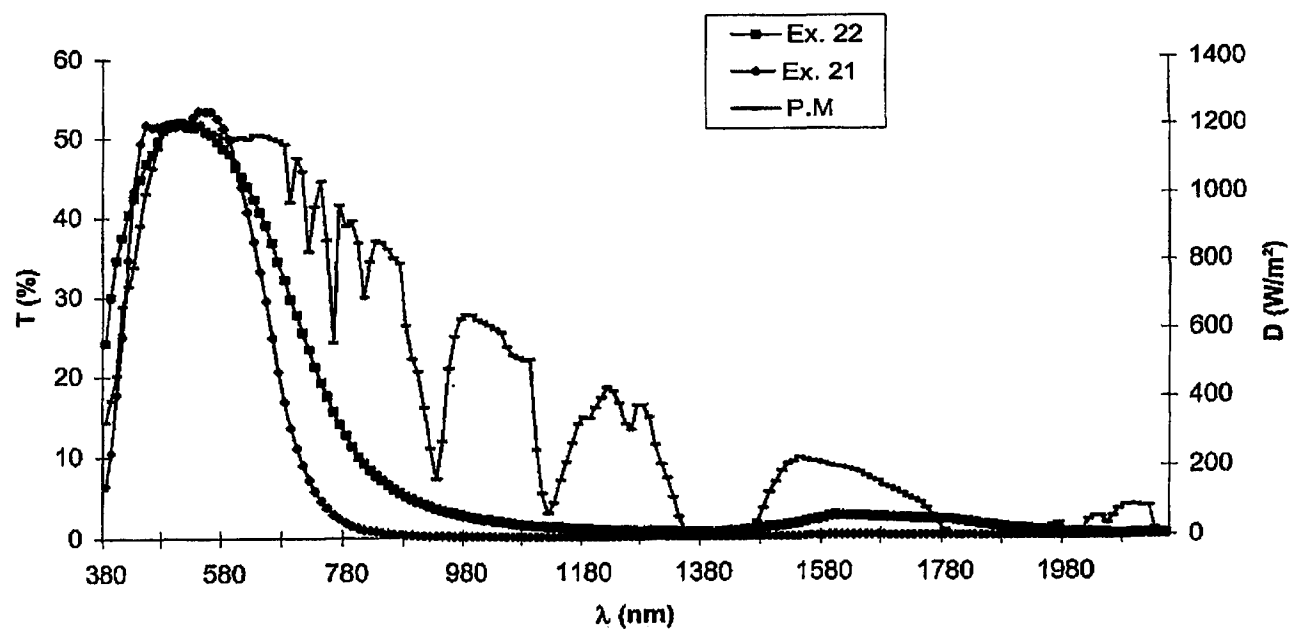
30. Procédé selon la revendication précédente, **caractérisé en ce que** les épaisseurs des couches déposées sont sensiblement identiques lors de chacun des deux passages.

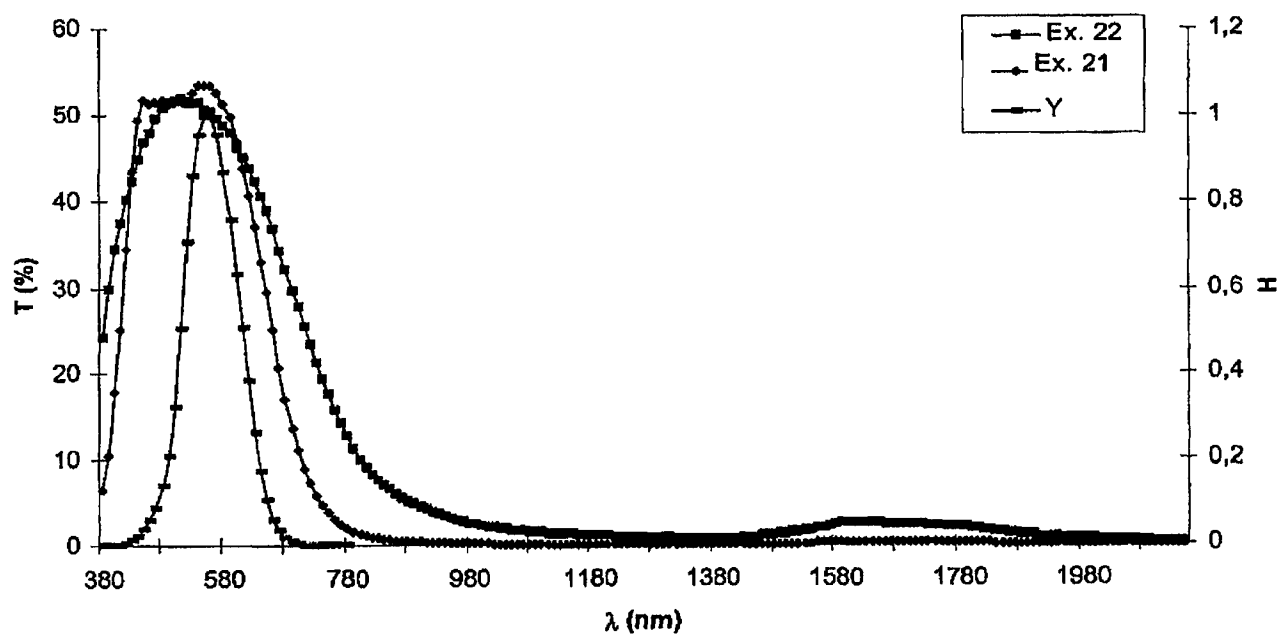
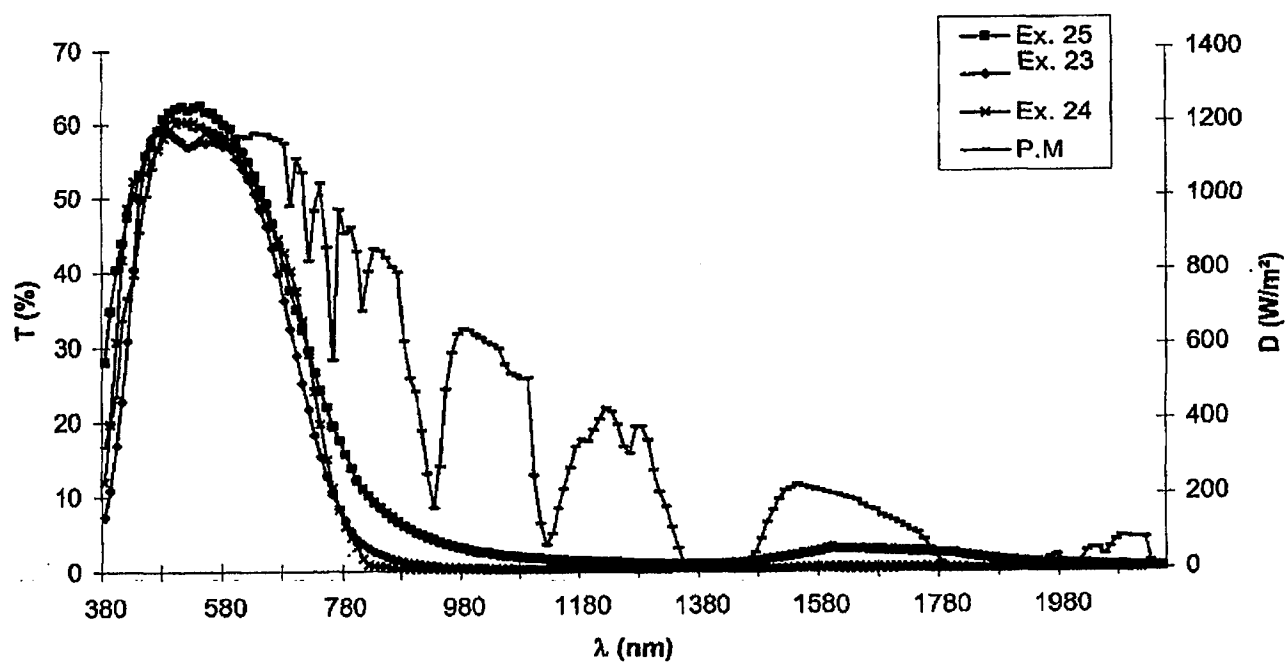
31. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 30, **caractérisé en ce que** lorsque ledit substrat subit une opération de transformation impliquant un traitement thermique à une température d'au moins 500°C sa résistance  $R_{\square}$  est diminuée d'au moins 10 %, voire d'au moins 15 %.

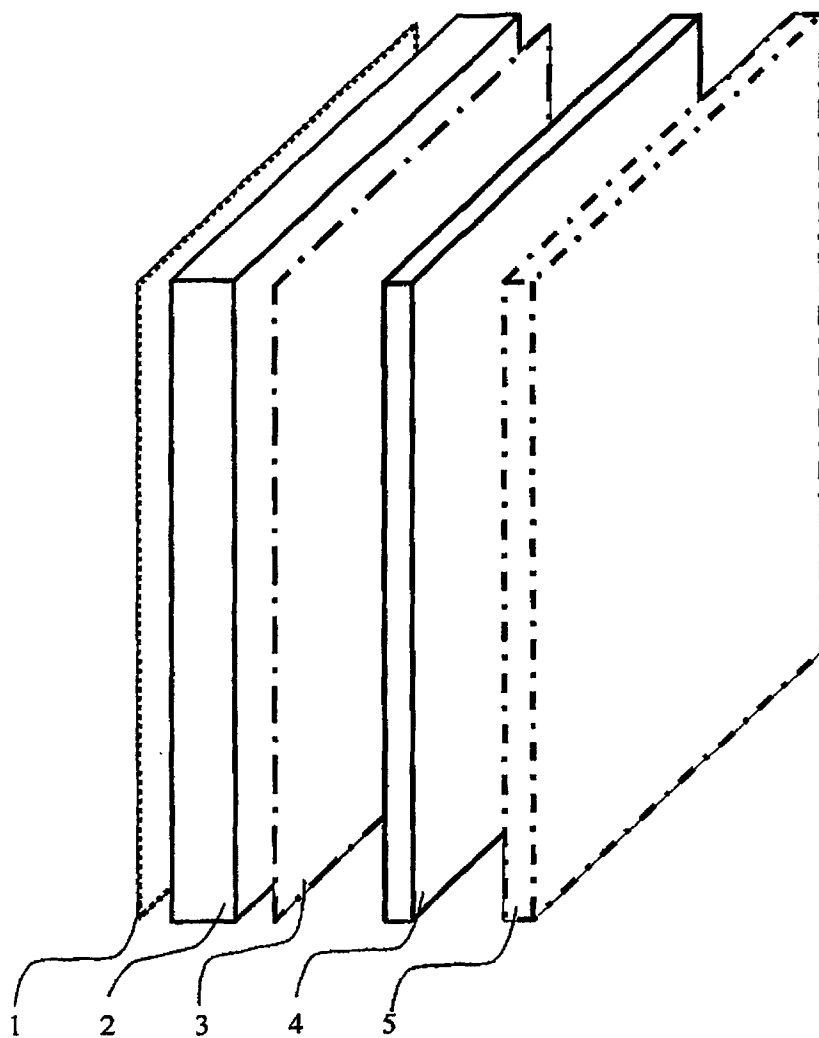


32. Vitrage de contrôle thermique et/ou de blindage électromagnétique et/ou chauffant incorporant au moins un substrat selon l'une quelconque des revendications 1 à 15.

33. Utilisation du substrat selon l'une quelconque des revendications 1 à 15,  
5 pour réaliser alternativement ou cumulativement du contrôle thermique et/ou du blindage électromagnétique et/ou du vitrage chauffant.

1/3Fig. 1Fig. 2

2/3Fig. 3Fig. 4

Fig. 5

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/050614

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C03C17/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
X	WO 03/037056 A (OHNISHI TADASHI ; SATO KEIJI (JP); TANAKA KATSUTO (JP); TSUDA YASUTAKA) 1 May 2003 (2003-05-01)  abstract; figures; tables	1-4,6-9, 11, 16-20, 23,24, 28-33
X	US 6 353 501 B1 (WOODRUFF DANIEL P ET AL) 5 March 2002 (2002-03-05) column 7, line 1 - line 47 column 9, line 38 - line 43; claims 1,6,12	1-33
X	US 6 592 996 B1 (KUNISADA TERUFUSA ET AL) 15 July 2003 (2003-07-15) column 12, line 4 - line 20; table 1	1-33
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents .

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

\*&amp;\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 May 2005

Date of mailing of the international search report

12/05/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Reedijk, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter national Application No

PCT/FR2004/050614

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2002/086164 A1 (OGINO ETSUO ET AL) 4 July 2002 (2002-07-04) claims; tables -----	1-33
A	US 5 595 825 A (GUISELIN OLIVIER) 21 January 1997 (1997-01-21) column 4, line 40 - line 54; table 1 -----	1-33
A	US 6 007 901 A (MASCHWITZ PETER ET AL) 28 December 1999 (1999-12-28) column 3, line 66 - column 4, line 10 column 7, line 12 - column 8, line 16; claims 1,31 -----	1-33
A	DE 197 51 711 A (LEYBOLD SYSTEMS GMBH) 27 May 1999 (1999-05-27) page 4, line 25 - line 40; figure 13 -----	1-33

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter national Application No  
PCT/FR2004/050614

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03037056	A	01-05-2003	JP 2003133787 A JP 2004128220 A WO 03037056 A1	09-05-2003 22-04-2004 01-05-2003
US 6353501	B1	05-03-2002	AU 2855000 A CZ 20012666 A3 EP 1144908 A1 JP 2002535713 T WO 0043711 A1 US 6490091 B1 US 2002075203 A1	07-08-2000 17-04-2002 17-10-2001 22-10-2002 27-07-2000 03-12-2002 20-06-2002
US 6592996	B1	15-07-2003	JP 11228185 A JP 2000302486 A CA 2261080 A1 DE 69907774 D1 DE 69907774 T2 EP 0934913 A1 HK 1021363 A1 US 6413643 B1 EP 1044934 A2	24-08-1999 31-10-2000 06-08-1999 18-06-2003 24-12-2003 11-08-1999 21-01-2004 02-07-2002 18-10-2000
US 2002086164	A1	04-07-2002	JP 2000294980 A CN 1269699 A EP 1043606 A1	20-10-2000 11-10-2000 11-10-2000
US 5595825	A	21-01-1997	FR 2710333 A1 AT 167464 T CA 2132254 A1 DE 69411107 D1 DE 69411107 T2 DK 645352 T3 EP 0645352 A1 ES 2119110 T3 JP 7149545 A	31-03-1995 15-07-1998 24-03-1995 23-07-1998 11-03-1999 06-04-1999 29-03-1995 01-10-1998 13-06-1995
US 6007901	A	28-12-1999	DE 69804592 D1 DE 69804592 T2 EP 0960077 A1 WO 9928258 A1	08-05-2002 07-11-2002 01-12-1999 10-06-1999
DE 19751711	A	27-05-1999	DE 19751711 A1	27-05-1999

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Demi Internationale No

PCT/FR2004/050614

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
**CIB 7 C03C17/36**

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

**CIB 7 C03C**

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

**EPO-Internal**

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no des revendications visées
X	WO 03/037056 A (OHNISHI TADASHI ; SATO KEIJI (JP); TANAKA KATSUTO (JP); TSUDA YASUTAKA) 1 mai 2003 (2003-05-01)  abrégé; figures; tableaux	1-4,6-9, 11, 16-20, 23,24, 28-33
X	US 6 353 501 B1 (WOODRUFF DANIEL P ET AL) 5 mars 2002 (2002-03-05) colonne 7, ligne 1 - ligne 47 colonne 9, ligne 38 - ligne 43; revendications 1,6,12	1-33
X	US 6 592 996 B1 (KUNISADA TERUFUSA ET AL) 15 juillet 2003 (2003-07-15) colonne 12, ligne 4 - ligne 20; tableau 1  -/--	1-33

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

**2 mai 2005**

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

**12/05/2005**

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax. (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

**Reedijk, A**



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Dem Internationale No

PCT/FR2004/050614

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no des revendications visées
A	US 2002/086164 A1 (OGINO ETSUO ET AL) 4 juillet 2002 (2002-07-04) revendications; tableaux -----	1-33
A	US 5 595 825 A (GUISELIN OLIVIER) 21 janvier 1997 (1997-01-21) colonne 4, ligne 40 - ligne 54; tableau 1 -----	1-33
A	US 6 007 901 A (MASCHWITZ PETER ET AL) 28 décembre 1999 (1999-12-28) colonne 3, ligne 66 - colonne 4, ligne 10 colonne 7, ligne 12 - colonne 8, ligne 16; revendications 1,31 -----	1-33
A	DE 197 51 711 A (LEYBOLD SYSTEMS GMBH) 27 mai 1999 (1999-05-27) page 4, ligne 25 - ligne 40; figure 13 -----	1-33

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem Internationale No

PCT/FR2004/050614

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 03037056	A	01-05-2003	JP 2003133787 A JP 2004128220 A WO 03037056 A1	09-05-2003 22-04-2004 01-05-2003
US 6353501	B1	05-03-2002	AU 2855000 A CZ 20012666 A3 EP 1144908 A1 JP 2002535713 T WO 0043711 A1 US 6490091 B1 US 2002075203 A1	07-08-2000 17-04-2002 17-10-2001 22-10-2002 27-07-2000 03-12-2002 20-06-2002
US 6592996	B1	15-07-2003	JP 11228185 A JP 2000302486 A CA 2261080 A1 DE 69907774 D1 DE 69907774 T2 EP 0934913 A1 HK 1021363 A1 US 6413643 B1 EP 1044934 A2	24-08-1999 31-10-2000 06-08-1999 18-06-2003 24-12-2003 11-08-1999 21-01-2004 02-07-2002 18-10-2000
US 2002086164	A1	04-07-2002	JP 2000294980 A CN 1269699 A EP 1043606 A1	20-10-2000 11-10-2000 11-10-2000
US 5595825	A	21-01-1997	FR 2710333 A1 AT 167464 T CA 2132254 A1 DE 69411107 D1 DE 69411107 T2 DK 645352 T3 EP 0645352 A1 ES 2119110 T3 JP 7149545 A	31-03-1995 15-07-1998 24-03-1995 23-07-1998 11-03-1999 06-04-1999 29-03-1995 01-10-1998 13-06-1995
US 6007901	A	28-12-1999	DE 69804592 D1 DE 69804592 T2 EP 0960077 A1 WO 9928258 A1	08-05-2002 07-11-2002 01-12-1999 10-06-1999
DE 19751711	A	27-05-1999	DE 19751711 A1	27-05-1999



REC'D 07 FEB 2005

WIPO

PCT

# BREVET D'INVENTION

**CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION**

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 14 JAN. 2005

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

**DOCUMENT DE  
PRIORITÉ**

**PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA RÈGLE  
17.1. a) OU b)**

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2

**BR1**

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 e W / 210502

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>28 NOV. 2003</b> LIEU <b>INPI PARIS F</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0313966</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE <b>2 8 NOV. 2003</b> PAR L'INPI		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE  SAINT-GOBAIN RECHERCHE 39, quai Lucien Lefranc F-93300 AUBERVILLIERS FRANCE	
<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif) <b>VJ2 2003103 FR</b>			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b>		<input checked="" type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie <b>03 13 966</b>	
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date _____	
ou demande de certificat d'utilité initiale		N° _____ Date _____	
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date _____	
<b>3 TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)  SUBSTRAT TRANSPARENT UTILISABLE ALTERNATIVEMENT OU CUMULATIVEMENT POUR LE CONTROLE THERMIQUE, LE BLINDAGE ELECTROMAGNETIQUE ET LE VITRAGE CHAUFFANT.			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ</b> <b>OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE</b> <b>LA DATE DE DÉPÔT D'UNE</b> <b>DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR</b> (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> <b>Personne morale</b> <input type="checkbox"/> <b>Personne physique</b>	
Nom ou dénomination sociale		SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE	
Prénoms			
Forme juridique		S.A.	
N° SIREN		9 9 8 2 6 9 2 1 1	
Code APE-NAF			
Domicile ou siège	Rue	"Les Miroirs" 18 Avenue d'Alsace	
	Code postal et ville	9 2 4 0 0 COURBEVOIE	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)		N° de télécopie (facultatif)	
Adresse électronique (facultatif)			
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

Remplir impérativement la 2<sup>ème</sup> page



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE  
page 2/2

**BR2**

REMISE DES PIÈCES	Réservé à l'INPI
DATE	28 NOV. 2003
LIEU	INPI PARIS F
N° D'ENREGISTREMENT	0313966
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI	

DB 540 W / 210502

<b>6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)</b>		
Nom	SAINT-GOBAIN RECHERCHE	
Prénom		
Cabinet ou Société		
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel	422-5/S.006	
Adresse	Rue	39, quai Lucien Lefranc
	Code postal et ville	93 010 AUBERVILLIERS
	Pays	FRANCE
N° de téléphone (facultatif)	33 1 48 39 59 60	
N° de télécopie (facultatif)	33 1 48 34 66 96	
Adresse électronique (facultatif)		
<b>7 INVENTEUR (S)</b>		<b>Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques</b>
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		<b>Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)</b>
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		<b>Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt</b> <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		<b>Uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG [ ] [ ] [ ] [ ] [ ]
<b>10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS</b>		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/>
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/>
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		
<b>11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) SAINT-GOBAIN RECHERCHE Pouvoir N°422-5/S.006 Vincent JAMET		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>

**SUBSTRAT TRANSPARENT UTILISABLE ALTERNATIVEMENT OU  
CUMULATIVEMENT POUR LE CONTRÔLE THERMIQUE, LE BLINDAGE  
ELECTROMAGNETIQUE ET LE VITRAGE CHAUFFANT**

5

La présente invention se rapporte au domaine des vitrages pouvant être utilisés alternativement ou cumulativement dans trois applications particulières : le contrôle thermique (antisolaire et isolation thermique), le blindage électromagnétique et le  
10 vitrage chauffant, tout en pouvant, de préférence, subir des opérations de transformation impliquant un traitement thermique à une température d'au moins 500°C (il peut notamment s'agir d'une trempe, d'un recuit ou d'un bombage).

Le contrôle thermique est la possibilité d'agir sur le rayonnement solaire et/ou le rayonnement infrarouge de grande longueur d'onde traversant un vitrage séparant un  
15 environnement extérieur d'un environnement intérieur, soit pour réfléchir le rayonnement solaire vers l'extérieur (vitrages « antisolaires » ou « de contrôle solaire »), soit pour réfléchir le rayonnement infrarouge de longueur d'onde supérieure à 5  $\mu\text{m}$  vers l'intérieur (isolation thermique avec des vitrages appelés notamment « vitrages bas-émissifs »).

20 Le blindage électromagnétique est la possibilité d'annihiler, ou pour le moins de réduire, la propagation d'ondes électromagnétiques à travers un vitrage. Cette possibilité est souvent associée avec la possibilité d'agir sur le rayonnement infra-rouge traversant le vitrage. Cette application trouve un intérêt dans le domaine électronique, notamment pour la réalisation de fenêtres de blindage électromagnétique, encore  
25 appelées « filtres électromagnétiques », destinées par exemple à être disposées sur la face avant d'un écran de visualisation utilisant la technologie plasma.

Un vitrage chauffant est un vitrage dont la température peut s'élever lorsqu'il est soumis à un courant électrique. Ce type de vitrage trouve des applications dans l'automobile, voire dans le bâtiment, pour la réalisation de vitres qui permettent  
30 d'empêcher la formation, ou de supprimer, du givre ou de la buée, ou encore de supprimer la sensation de paroi froide à proximité du vitrage.

La présente invention se rapporte plus particulièrement un substrat transparent, notamment en verre, muni d'un empilement de couches minces comportant une

pluralité de couches fonctionnelles, ledit substrat pouvant être utilisé pour réaliser alternativement ou cumulativement du contrôle thermique, du blindage électromagnétique et du vitrage chauffant.

5 Il est connu de réaliser des empilements de couches minces pour opérer du contrôle thermique, et plus précisément du contrôle solaire, qui soient capables de conserver à la fois leurs propriétés thermiques et leurs propriétés optiques après traitement thermique, en minimisant toute apparition de défauts optiques ; L'enjeu étant alors d'avoir ainsi des empilements de couches minces à performances  
10 optiques/thermiques fixes, qu'ils subissent ou non par la suite un ou des traitement(s) thermique(s).

Une première solution a été proposée dans la demande de brevet européen N° EP 718 250. Elle préconise d'utiliser au-dessus de la ou des couches fonctionnelles à base d'argent des couches-barrière à la diffusion de l'oxygène, notamment à base de  
15 nitrure de silicium, et de déposer directement les couches d'argent sur le revêtement diélectrique sous-jacent, sans interposition de couches de primage ou de couches métalliques de protection. Cette demande de brevet décrit notamment un empilement du type :

Substrat/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ou AlN/ZnO/Ag/Nb/ZnO/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

20 Une seconde solution a été proposée dans la demande de brevet européen N° EP 847 965. Elle repose sur des empilements comprenant deux couches d'argent, et décrit l'utilisation à la fois d'une couche-barrière au-dessus des couches d'argent (comme précédemment) et d'une couche absorbante ou stabilisante, adjacente auxdites couches d'argent et permettant de les stabiliser.

25 Cette demande de brevet décrit notamment un empilement du type :

Substrat/SnO<sub>2</sub>/ZnO/Ag1/Nb/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO/Ag2/Nb/SnO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Dans les deux précédentes solutions, on remarque la présence de la couche métallique absorbante de « sur-bloqueur », en niobium en l'occurrence voire en titane, sur les couches d'argent, permettant d'éviter aux couches d'argent le contact avec une  
30 atmosphère réactive oxydante ou nitrurante lors du dépôt par pulvérisation réactive respectivement de la couche de SnO<sub>2</sub> ou de la couche de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Une troisième solution a depuis été divulguée dans la demande internationale de brevet N° WO 03/01105. Elle propose de déposer la couche métallique absorbante de « bloqueur » non pas sur la (ou chaque) couche fonctionnelle, mais dessous, afin de

permettre de stabiliser la couche fonctionnelle pendant le traitement thermique et améliorer la qualité optique de l'empilement après traitement thermique.

Cette demande de brevet décrit notamment un empilement du type :

Substrat/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO/Ti/Ag1/ZnO/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO/Ti/Ag2/ZnO/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

5 Toutefois, un tel empilement n'est pas utilisable pour réaliser un vitrage chauffant ou un vitrage de blindage électromagnétique car sa résistance est trop élevée.

L'art antérieur connaît en outre des empilements de couches minces sur substrat qui peuvent être utilisés pour opérer du contrôle thermique et du vitrage chauffant lorsque soumis à un courant électrique. La demande internationale de brevet  
10 N° WO 01/14136 divulgue ainsi un empilement bi-couches d'argent supportant un traitement thermique de trempe, qui peut être utilisé pour opérer du contrôle solaire et pour produire de la chaleur lorsque soumis à un courant électrique. Toutefois, la résistivité de cet empilement ne permet pas de réaliser du blindage électromagnétique car sa résistance par carré  $R_{\square}$  ne peut être inférieure à 1,5 ohms par carré. De plus, cette  
15 forte résistance par carré oblige à utiliser une batterie présentant une forte tension à ses bornes (de l'ordre de 42 Volts, standard disponible sur le marché) pour pouvoir opérer un chauffage sur toute la hauteur du vitrage. En effet, par application de la formule  $P(W) = U^2 (V^2)/(R_{\square} \times h^2)$ , si  $R_{\square} = 1,5$  Ohm par carré, pour arriver à  $P = 600$  W/m<sup>2</sup>  
20 (puissance dissipée estimée pour chauffer correctement) et pour obtenir une hauteur de chauffage  $h > 0,8$  mètre, il faut  $U > 24$  Volts.

Il est également connu de réaliser des empilements de couches minces pour opérer du blindage électromagnétique à l'aide d'un substrat doté d'un empilement de  
25 protection électromagnétique présentant une bonne protection électromagnétique, et permettant à un utilisateur de visualiser facilement l'affichage des images grâce à une transmittance lumineuse élevée associée à une réflectance faible.

Pour réaliser du blindage électromagnétique, l'art antérieur connaît aussi de la demande internationale de brevet N° WO 01/81262 un empilement notamment du type :

30 Substrat/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO/Ag1/Ti/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO/Ag2/Ti/ZnO/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Cet empilement peut supporter un traitement thermique de trempe ou de bombage. Toutefois, cet empilement ne permet pas d'obtenir une résistance par carré qui soit de beaucoup inférieure à 1,8 ohm par carré.



Les empilements à base de couche d'argent sont fabriqués dans des unités de fabrication très complexes.

L'inconvénient majeur de l'art antérieur réside dans le fait qu'il est impératif de procéder à des modifications majeures dans la ligne de production lorsque l'on souhaite utiliser la ligne de production pour fabriquer un empilement de couches minces sur substrat qui n'a pas la (ou les) même(s) application(s) que l'empilement précédemment fabriqué sur cette même ligne.

Cette opération dure en général plusieurs jours, est fastidieuse et engendre une perte d'argent très importante car on ne peut produire de vitrages pendant cette période de transition et de mise au point.

Le but de l'invention est alors de pallier ces inconvénients en proposant un empilement et un procédé de fabrication qui permettent d'obtenir un produit utilisable alternativement ou cumulativement pour réaliser du contrôle thermique et/ou du blindage électromagnétique et/ou du vitrage chauffant.

La présente invention propose ainsi un empilement particulier, défini en terme de composition des différentes couches et d'épaisseur, qui peut être utilisé pour toutes ces applications à la fois, mais également un type d'empilement, défini en terme de composition des différentes couches, de plages d'épaisseur et/ou de caractéristiques optiques, dans lequel certaines valeurs d'épaisseur permettent de favoriser l'utilisation pour une application donnée. Cet empilement est remarquable en ce qu'il présente une résistance par carré faible (résistance  $R_{\square} < 1,5$ , voire  $\leq 1,3 \Omega$  par carré) tout en conservant sensiblement ses caractéristiques lorsqu'il est soumis à un traitement thermique du type bombage ou trempe.

Ainsi, grâce à ce type d'empilement selon l'invention, pour fabriquer des empilements destinés à une seule ou seulement deux applications spécifique(s), certain(s) paramètre(s) peu(ven)t être changé(s), tel que l'épaisseur de certaines couches, mais la composition reste globalement identique. Quelques heures suffisent ainsi pour modifier la ligne de production et passer de la fabrication d'un produit ayant une ou deux application(s) préférée(s) à un autre produit ayant une ou deux autre(s) application(s) préférée(s).

La présente invention a ainsi pour objet un substrat transparent, notamment en verre, muni d'un empilement de couches minces comportant une pluralité de couches fonctionnelles, caractérisé en ce que ledit empilement de couches minces comporte au moins trois couches fonctionnelles à base d'argent, en ce que ledit empilement présente

une résistance  $R_{\square} < 1,5$ , voire  $\leq 1,3 \Omega$  par carré et en ce que ledit substrat peut subir au moins une opération de transformation impliquant un traitement thermique à une température d'au moins  $500^{\circ}\text{C}$ , afin de permettre de réaliser à l'aide du substrat alternativement ou cumulativement du contrôle thermique et/ou du blindage électromagnétique et/ou du vitrage chauffant.

Par « ledit substrat peut subir au moins une opération de transformation impliquant un traitement thermique à une température d'au moins  $500^{\circ}\text{C}$  », on entend le fait que le traitement ne dégrade pas la qualité optique et n'engendre pas l'apparition de piquûres visibles à l'œil nu et/ou de flou en transmission lors de la réalisation d'un bombage, d'une trempe ou d'un recuit à une température d'au moins  $500^{\circ}\text{C}$ .

Dans une première application pour la réalisation d'un vitrage automobile, le substrat selon l'invention présente une transmission lumineuse  $T_L \geq 70 \%$  et une résistance  $R_{\square} < 1,5$ , voire  $\leq 1,3$ , voire mieux encore  $\leq 1,2 \Omega$  par carré.

Dans une deuxième application pour la réalisation d'un vitrage de bâtiment, le substrat transparent selon l'invention présente une transmission lumineuse  $T_L \geq 40 \%$ , voire  $\geq 50 \%$  et lorsqu'il est associé avec au moins un autre substrat pour former un vitrage, ce vitrage présente une sélectivité  $\geq 2$ .

Il est rappelé ici que la sélectivité est définie par le rapport entre la transmission lumineuse ( $T_L$ ) et le facteur solaire (FS), soit par  $T_L / \text{FS}$ , le facteur solaire représentant la somme de la transmission énergétique directe ( $T_E$ ) du vitrage et de l'énergie absorbée par le vitrage et ré-émise vers l'intérieur du bâtiment.

Dans une troisième application pour la réalisation d'un vitrage de blindage électromagnétique, le substrat transparent selon l'invention présente une transmission lumineuse  $T_L \geq 40 \%$ , voire  $\geq 50 \%$ , voire mieux encore  $\geq 55 \%$  et une résistance  $R_{\square} \leq 1,1$ , voire  $\leq 1 \Omega$  par carré.

L'avantage majeur engendré par le fait que le substrat de blindage électromagnétique supporte un traitement thermique du type trempe ou autre est que ainsi, on peut utiliser un substrat plus léger. En outre, les expériences montrent qu'il est toujours plus pratique au niveau industriel d'utiliser un substrat revêtu d'un empilement qui supporte un traitement thermique plutôt que d'utiliser un substrat ayant subi un traitement thermique puis de déposer un empilement dessus.

Le substrat sur lequel est déposé l'empilement est, de préférence, en verre.

D'une manière habituelle, dans le cadre de la présente invention, l'empilement étant déposé sur le substrat, ce substrat réalise un niveau 0 et les couches déposées dessus réalisent des niveaux au-dessus que l'on peut numéroté dans un ordre croissant avec des nombres entiers pour les distinguer. Dans le présent document, la numérotation  
5 est uniquement utilisée pour distinguer les couches fonctionnelles et leur ordre de dépôt.

Par couche « supérieure » ou couche « inférieure », on entend une couche qui n'est pas forcément déposée respectivement strictement au-dessus ou en dessous de la couche fonctionnelle lors de la réalisation de l'empilement, une ou plusieurs couches pouvant être intercalées. Chaque couche fonctionnelle étant associée avec une ou  
10 plusieurs couche(s) déposée(s) en dessous ou au-dessus de la couche fonctionnelle dont la présence dans l'empilement se justifie par rapport à cette couche fonctionnelle, on peut dire que l'association couche fonctionnelle avec sa (ou ses) couche(s) sous-jacente(s) et/ou sus-jacente(s) réalise « un motif ».

Selon une variante de l'invention, le substrat comporte au moins quatre  
15 couches fonctionnelles à base d'argent.

L'épaisseur totale des couches fonctionnelles à base d'argent est, de préférence, supérieure ou égale à 25 nm et est comprise sensiblement entre 35 et 50 nm lorsque l'empilement comprend trois couches fonctionnelles et sensiblement entre 28 et 64 nm lorsque l'empilement comprend quatre couches fonctionnelles. Dans une  
20 variante, la somme des épaisseurs des couches d'argent est inférieure à 54nm.

Selon une variante de l'invention, le substrat comporte au moins trois motifs identiques de couches fonctionnelles, chaque couche fonctionnelle étant associée dans chaque motif fonctionnel à au moins une couche(s) sous-jacente(s) et/ou sus-jacente(s).

Selon une autre variante de l'invention, au moins une couche fonctionnelle, et  
25 de préférence chaque couche fonctionnelle, est située entre au moins une couche diélectrique inférieure et une couche diélectrique supérieure, lesdites couches diélectriques étant, de préférence, à base de ZnO, éventuellement dopé à l'aluminium.

Selon une variante de l'invention, au moins une couche fonctionnelle, et de préférence chaque couche fonctionnelle, comporte une couche supérieure à base de  
30  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , AlN ou à base d'un mélange des deux.

Selon une variante de l'invention, le substrat est directement revêtu d'une couche à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , AlN ou à base d'un mélange des deux.

Selon une variante de l'invention, dans un motif fonctionnel au moins, et de préférence dans chaque motif fonctionnel, une couche métallique absorbante supérieure

(appelée « sur-bloqueur »), de préférence à base de Ti, est située entre la couche fonctionnelle à base d'argent et au moins une couche diélectrique supérieure.

Selon une autre variante de l'invention, dans un motif fonctionnel au moins, et de préférence dans chaque motif fonctionnel, une couche métallique absorbante inférieure (appelée « sous-bloqueur »), de préférence à base de Ti, est située entre au moins une couche diélectrique inférieure et la couche fonctionnelle à base d'argent.

La couche métallique absorbante supérieure ou inférieure peut également être constituée d'un métal ou d'un alliage à base de nickel, chrome, niobium, zirconium, tantale, ou aluminium.

Selon une variante de l'invention, au moins un motif fonctionnel, et de préférence chaque motif fonctionnel, présente la structure suivante :  $\text{ZnO/Ag/...ZnO/Si}_3\text{N}_4$  et de préférence la structure suivante :  $\text{ZnO/Ag/Ti/ZnO/Si}_3\text{N}_4$ .

Selon cette variante, les épaisseurs des couches constitutives dudit motif pour l'empilement tri-couches sont, de préférence :

$\text{ZnO / Ag /...ZnO / Si}_3\text{N}_4$  et de préférence :  $\text{ZnO/Ag/Ti/ZnO/Si}_3\text{N}_4$   
7 à 15/10 à 17/...7 à 15/25 à 65, nm... 7 à 15/10 à 17/ 0,2 à 2/7 à 15/25 à 65 nm.

Selon cette variante également, les épaisseurs des couches constitutives dudit motif pour l'empilement quadri-couches sont, de préférence :

$\text{ZnO / Ag /...ZnO / Si}_3\text{N}_4$  et de préférence :  $\text{ZnO/Ag/Ti/ZnO/Si}_3\text{N}_4$   
7 à 15/7 à 15/...7 à 15/23 à 65, nm... 7 à 15/7 à 15/ 0,2 à 2/7 à 15/23 à 65 nm.

L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'un substrat transparent, notamment en verre, muni d'un empilement de couches minces comportant une pluralité de couches fonctionnelles, caractérisé en ce qu'au moins trois couches fonctionnelles à base d'argent sont déposées sur ledit substrat, en ce que ledit empilement présente une résistance  $R_{\square} < 1,5$ , voire  $\leq 1,3 \Omega$  par carré et en ce que ledit substrat peut subir des opérations de transformation impliquant un traitement thermique à une température d'au moins 500°C, afin de permettre de réaliser alternativement ou cumulativement à l'aide du substrat du contrôle thermique et/ou du blindage électromagnétique et/ou du vitrage chauffant.

Selon une variante de l'invention, au moins quatre couches fonctionnelles à base d'argent sont déposées sur ledit substrat.

L'épaisseur totale des couches fonctionnelles à base d'argent déposées est, de préférence, supérieure ou égale à 25 nm et est comprise sensiblement entre 35 et 50 nm

lorsque l'empilement comprend trois couches fonctionnelles et sensiblement entre 28 et 64 nm lorsque l'empilement comprend quatre couches fonctionnelles.

5 Selon une variante de l'invention, au moins trois motifs identiques de couches fonctionnelles sont déposés sur ledit substrat, chaque couche fonctionnelle étant associée dans chaque motif fonctionnel à au moins une couche(s) sous-jacente(s) et/ou sus-jacente(s).

10 Selon une variante de l'invention, pour au moins une couche fonctionnelle, et de préférence chaque couche fonctionnelle, au moins une couche diélectrique inférieure est déposée sous ladite couche fonctionnelle et une couche diélectrique supérieure est déposée sur ladite couche fonctionnelle, lesdites couches diélectriques étant, de préférence, à base de ZnO, éventuellement dopé à l'aluminium.

Selon une variante de l'invention, une couche supérieure à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , AlN ou à base d'un mélange des deux est déposée au-dessus d'au moins une couche fonctionnelle, et de préférence au-dessus de chaque couche fonctionnelle.

15 Selon une variante de l'invention, ledit substrat est directement revêtu d'une couche à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , AlN ou à base d'un mélange des deux, déposée préalablement au dépôt de toutes les autres couches.

20 Selon une variante de l'invention, dans un motif fonctionnel au moins, et de préférence dans chaque motif fonctionnel, une couche métallique absorbante supérieure, de préférence à base de Ti, est déposée au-dessus de la couche fonctionnelle à base d'argent et au-dessous d'au moins une couche diélectrique supérieure.

25 Selon une autre variante de l'invention, dans un motif fonctionnel au moins, et de préférence dans chaque motif fonctionnel, une couche métallique absorbante inférieure, de préférence à base de Ti, est déposée au-dessus d'au moins une couche diélectrique inférieure et au-dessous de la couche fonctionnelle à base d'argent.

Selon une variante de l'invention, au moins un motif fonctionnel, et de préférence chaque motif fonctionnel, déposé présente la structure suivante :  $\text{ZnO}/\text{Ag}/\dots\text{ZnO}/\text{Si}_3\text{N}_4$  et de préférence la structure suivante :  $\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{Ti}/\text{ZnO}/\text{Si}_3\text{N}_4$ .

30 Selon cette variante de l'invention, les épaisseurs des couches déposées constitutives dudit motif pour l'empilement tri-couches sont, de préférence :

$\text{ZnO} / \text{Ag} / \dots \text{ZnO} / \text{Si}_3\text{N}_4$  et de préférence :  $\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{Ti}/\text{ZnO}/\text{Si}_3\text{N}_4$

7 à 15/10 à 17/...7 à 15/25 à 65, nm... 7 à 15/10 à 17/ 0,2 à 2/7 à 15/25 à 65 nm.

Selon cette variante de l'invention également, les épaisseurs des couches déposées constitutives dudit motif pour l'empilement quadri-couches sont, de préférence :

ZnO / Ag / ... ZnO / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et de préférence : ZnO/Ag/Ti/ZnO/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

5 7 à 15/7 à 15/...7 à 15/23 à 65, nm... 7 à 15/7 à 15/ 0,2 à 2/7 à 15/23 à 65 nm.

Selon une variante de l'invention, le dépôt des motifs fonctionnels est opéré en passant plusieurs fois ledit substrat dans un dispositif unique de fabrication.

10 Selon cette variante de l'invention, lorsque ledit empilement comporte quatre couches fonctionnelles à base d'argent, le dépôt des motifs est, de préférence, opéré par paire en passant deux fois ledit substrat dans un dispositif unique de fabrication, selon des conditions de dépôt sensiblement identiques pour les deux passages.

Selon cette variante de l'invention également, les épaisseurs des couches déposées sont, de préférence, sensiblement identiques lors de chacun des deux passages.

15 L'invention a également pour objet un vitrage de contrôle thermique et/ou de blindage électromagnétique et/ou chauffant incorporant au moins un substrat selon l'invention.

L'invention a également pour objet l'utilisation du substrat selon l'invention pour réaliser alternativement ou cumulativement du contrôle thermique et/ou du blindage électromagnétique et/ou du vitrage chauffant.

20

Avantageusement, les économies réalisées par la mise en œuvre du procédé selon l'invention lors de la réalisation d'empilement selon l'invention sont énormes, car il n'est plus nécessaire d'arrêter la ligne de production pendant de longues journées lorsque l'on veut produire des empilements ayant une (ou plusieurs) application(s) 25 différente(s). Quelques heures suffisent pour modifier les paramètres de production sur la ligne et obtenir un produit commercialisable ayant l'(ou les) application(s) souhaitée(s).

30 Avantageusement également, le substrat selon l'invention peut être utilisé pour réaliser des vitrages monolithiques, double ou triple vitrages, vitrages feuilletés, pour réaliser alternativement ou cumulativement du contrôle thermique et/ou du blindage électromagnétique et/ou du vitrage chauffant.

Ainsi, pour l'application automobile, il est possible de réaliser un vitrage feuilleté incorporant un substrat selon l'invention, ce vitrage réalisant à la fois ;

- du contrôle thermique (et plus précisément du contrôle solaire pour réfléchir vers l'extérieur du véhicule le rayonnement solaire),

- du blindage électromagnétique pour protéger l'intérieur du véhicule du rayonnement électromagnétique extérieur et

5 - du vitrage chauffant permettant de faire fondre du givre ou de vaporiser de la buée.

De même, pour l'application bâtiment, il est possible de réaliser un double vitrage incorporant un substrat selon l'invention, ce vitrage réalisant à la fois,

10 - du contrôle thermique (du contrôle solaire pour réfléchir vers l'extérieur de la pièce équipée du vitrage le rayonnement solaire et/ou de l'isolation thermique pour réfléchir vers l'intérieur de la pièce équipée du vitrage le rayonnement interne) :

- du blindage électromagnétique pour protéger l'intérieur de la pièce équipée du vitrage du rayonnement électromagnétique extérieur, et.

15 - du vitrage chauffant permettant de désembuer ou d'empêcher la formation de buée et d'empêcher la sensation de « paroi froide » à proximité du vitrage.

Avantageusement, ces vitrages incorporant un substrat selon l'invention présentent des couleurs en réflexion et en transmission esthétiquement acceptables.

La présente invention sera mieux comprise à la lecture de la description  
20 détaillée ci-après d'exemples de réalisation non limitatifs et des figures ci-jointes :

- La figure 1 illustre les valeurs de taux de réflexion lumineuse vers l'extérieur des exemples 11 et 13 en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  ;

- La figure 2 illustre les taux de transmission lumineuse, respectivement, de l'exemple 21 selon l'invention et de l'exemple comparatif 22 en fonction de la  
25 longueur d'onde  $\lambda$ , ainsi que la courbe de Parry-Moon de densité d'énergie solaire D en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  ;

- La figure 3 illustre les taux de transmission lumineuse, respectivement, de l'exemple 21 selon l'invention et de l'exemple comparatif 22 en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ , ainsi que la sensibilité de l'œil humain Y sur une échelle H  
30 normalisée ;

- La figure 4 illustre les taux de transmission lumineuse, respectivement, des exemples 23 et 24 selon l'invention et de l'exemple comparatif 25 en fonction de la

longueur d'onde  $\lambda$ , ainsi que la courbe de Parry-Moon de densité d'énergie solaire D en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ ; et

- La figure 5 illustre un schéma d'assemblage d'un vitrage de blindage électromagnétique mettant en œuvre le substrat selon l'invention.

5

### 1- Exemples d'empilements pour des vitrages chauffant et plus particulièrement pour des pare-brise alimentés en 12 V

La puissance dissipée pour chauffer correctement est estimée généralement à 600 W/m<sup>2</sup>.

10 Or  $P(W) = U^2 (V^2)/(R_{\square} \times h^2)$ . Si  $U=12V$ , il faut  $R_{\square} = 1$  Ohm par carré pour  $h = 50$  cm ;  $h$  correspondant à la hauteur de la « fenêtre » dans laquelle est réalisé le chauffage afin d'empêcher la formation de buée et/ou de givre (en pratique, la tension  $U$  est de 12 à 14 V, ce qui correspond à la tension aux bornes des batteries de la majorité des véhicules de locomotion actuellement produits ; toutefois, cette tension pourrait être

15 comprise entre 12 et 24 V).

Pour l'application automobile, un empilement présentant les caractéristiques suivantes (en feuilleté) peut être jugé satisfaisant :

- $R_{\square} \leq 1,2$  Ohm par carré ;
- Bonne qualité (pas de défauts perceptibles à l'œil nu) après bombage ;
- 20 •  $T_L \geq 70\%$  et  $R_L$  limitée ;
- Couleur en réflexion jugée esthétique (de préférence  $a^* \leq 0$  et  $b^* \leq 0$ ) ;
- durabilités mécanique et chimique satisfaisantes.

Les solutions à deux couches d'argent encapsulées dans des diélectriques ne permettent pas d'obtenir à la fois une  $T_L \geq 70\%$ , une résistance  $R_{\square} \leq 1,2 \Omega$  par carré et

25 une couleur acceptable.

Pour parvenir au résultat souhaité, il apparaît préférable :

- de positionner l'empilement de couches comportant les couches fonctionnelles en face 3 ; et
- de déposer plus de deux couches d'argent eu égard à l'épaisseur totale
- 30 des couches d'argent nécessaire.

Des exemples de constitution d'empilements selon l'invention sont donnés ci-après avec des empilements à trois couches fonctionnelles (exemples 11 et 12) et à



quatre couches fonctionnelles (exemple 14), les résultats ayant été mesurés après une opération de trempe à 620 °C pendant environ 8 min.

Exemple 11 selon l'invention, tri-couches :

Couches	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZnO	Ag1	ZnO	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZnO	Ag2	ZnO	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZnO	Ag3	ZnO	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
Epaisseur (nm)	37	7	12,5	8	49	7	12,5	8	53	7	12,5	8	29

5 extérieur/verre (2,1mm)/PVB (0,76mm)/Ag3/Ag2/Ag1/verre (1,6mm)/habitable

Exemple 12 selon l'invention, tri-couches : Même empilement que l'exemple 11 avec en outre un sur-bloqueur en titane au-dessus de chaque couche fonctionnelle (épaisseur de l'ordre de 0,5 nm à 1 nm)

10

Exemple 13, exemple comparatif bi-couches :

Couches	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZnO	Ag1	ZnO	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZnO	Ag2	ZnO	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
Epaisseur (nm)	24	8	8	6	70	8	7	6	26

extérieur/verre (2,1mm)/PVB (0,76mm)/Ag3/Ag2/Ag1/verre (1,6mm)/habitable avec en outre un sous-bloqueur en titane au-dessous de chaque couche fonctionnelle (épaisseur de l'ordre de 0,5 nm à 1 nm)

15

Caractéristiques techniques mesurées :

Exemple	R <sub>□</sub> (Ohm/□)	T <sub>L</sub> (%)	T <sub>E</sub> (%)	R <sub>L</sub> (%) ext.	a*(R <sub>ext</sub> )	b*(R <sub>ext</sub> )	R <sub>E</sub> (%)
11	1,09	70,4	30,4	12,1	-10,9	11,7	46,0
12	1,00	70,1	30,8	14,2	-9,3	7,9	46,1
13	4,60	76,1	46,1	17,8	-4,8	-1,9	29,8

La résistivité des empilements, calculée à partir de la résistance par carrée mesurée sans contact à l'aide d'un dispositif Nagy est de l'ordre de 4,2.10<sup>-6</sup> Ohm.cm pour les exemples tri-couches selon l'invention 11 et 12, alors qu'elle est de l'ordre de 7.10<sup>-6</sup> Ohm.cm pour l'exemple bi-couches comparatif 13.

Les exemples selon l'invention 11 et 12 sont relativement stables en terme de T<sub>L</sub>, R<sub>L</sub> et couleur.

Les valeurs de réflexion énergétique sont très élevées, ce qui était attendu au regard de l'épaisseur cumulée d'argent (3×12,75 nm). Une excellente sélectivité (T<sub>L</sub>/FS proche, voire supérieure à 2 pour un échantillon feuilleté) a été obtenue.

25

Exemple 14 selon l'invention, quadri-couches :

Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZnO	Ag1	ZnO	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZnO	Ag2	ZnO	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZnO	Ag3	ZnO	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZnO	Ag4	ZnO	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
30	8	7	7	57	8	7	8	58	8	7,5	7	50	8	7,5	7	23

extérieur/verre (2,1mm)/PVB (0,76mm)/Ag3/Ag2/Ag1/verre (1,6mm)/habitable

5 Caractéristiques techniques mesurées :

Exemple	R <sub>□</sub> (Ohm/□)	T <sub>L</sub> (%)	T <sub>E</sub> (%)	R <sub>L</sub> (%) ext.	a*(R <sub>ext</sub> )	b*(R <sub>ext</sub> )	R <sub>E</sub> (%)
14	1,4	70,1	38,9	11,3	6,1	-9,9	31,8

La résistivité des couches d'argent incluses dans les empilements tri-couches comportant des couches d'argent présentant une épaisseur d'environ 13 nm est étonnamment basse par rapport aux valeurs obtenues avec un empilement bi-couches  
10 comportant des couches d'argent présentant une épaisseur d'environ 8 à 9 nm.

La qualité optique des trois exemples selon l'invention après bombage est satisfaisante : il n'y a pas de flou ni de piqûres de corrosion observable dans les conditions habituelles.

15 La durabilité chimique et mécanique des empilements est également très bonne.

20 2- Exemples d'empilements pour des vitrages de contrôle thermique, particulièrement de contrôle solaire pour le bâtiment

Les performances d'un produit de contrôle solaire sont évaluées à partir du critère de « sélectivité », c'est à dire le rapport entre la transmission lumineuse du vitrage (T<sub>L</sub>) et le pourcentage d'énergie solaire pénétrant à l'intérieur du bâtiment (Facteur Solaire – F.S.). Afin d'obtenir la plus importante sélectivité possible, tout en  
25 gardant un bon niveau de transmission lumineuse (nécessaire pour le confort des occupants des locaux), il est important de chercher à obtenir un vitrage qui assurera une coupure en transmission aussi abrupte que possible entre le domaine visible et le domaine infrarouge et ainsi éviter la transmission de l'énergie contenue dans cette partie du spectre (courbe Parry-Moon ; PM). Le spectre idéal d'un vitrage de contrôle solaire  
30 est donc une fonction créneau assurant la transmission dans le visible et coupant totalement dans l'infrarouge.

La définition d'empilements tri-couches et quadri-couches d'argent selon l'invention permet d'augmenter cette sélectivité. En effet, pour des épaisseurs d'argent et de diélectrique bien choisies, le spectre en transmission d'un vitrage comportant ce type d'empilement se rapproche d'une fonction créneau et permet donc, à niveau de transmission égal, d'augmenter sensiblement la sélectivité. Ceci peut être obtenu sans perdre la neutralité en couleur des vitrages, aussi bien en transmission qu'en réflexion.

Des exemples de constitution d'empilements sont donnés ci-après avec des empilements à trois couches fonctionnelles (exemples 21 et 23) et à quatre couches fonctionnelles (exemple 24), comparés avec des empilements à deux couches fonctionnelles (exemples 22 et 25), respectivement pour obtenir un niveau transmission de 50 % (exemples 21 et 22), et un niveau transmission de 60 % (exemples 23 à 25) et une sélectivité optimisée.

Tous ces exemples ont été réalisés selon le schéma suivant :  
extérieur/verre (6 mm)/empilement/espace(15 mm)/verre (6 mm)/intérieur,  
avec un espace rempli d'argon à 90 % et 10 % d'air sec et les résultats donnés ci-après ont été mesurés après une opération de trempe à 620 °C pendant environ 8 min.

Exemples 21 tri-couches selon l'invention et 22 bi-couches comparatif  
présentant chacun une transmission lumineuse de 50 % (épaisseurs des couches en nm):

Ex	Verre	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZnO	Ag1	ZnO	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZnO	Ag2	ZnO	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZnO	Ag3	ZnO	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
21	6 mm	35	10	16,2	10	55	10	16,2	10	55	10	16,2	10	33
22	6 mm	26	10	9,2	10	63	10	19	10	20				

Une couche de sur-bloqueur en Ti d'environ 1 nm d'épaisseur a en outre été positionnée juste au-dessus de chaque couche fonctionnelle.

Caractéristiques techniques mesurées :

	T <sub>L</sub> (%)	λ <sub>d</sub> (nm)	p <sub>e</sub> (%)	R <sub>int</sub> (%)	L*	a*	b*	R <sub>ext</sub> (%)	L*	a*	b*	T <sub>E</sub> (P.M. masse2)	T <sub>L</sub> /T <sub>E</sub>
Ex. 21	50,2	501	6,6	12,7	42,3	- 3,4	- 3,1	13,8	43,9	- 1,0	- 1,3	20,0	2,51
Ex.22	49,3	514	3,3	23,0	55,1	0,7	5,9	19,2	50,9	- 3,1	- 9,2	24,2	2,04

Exemples 23 tri-couches selon l'invention, 24 quadri-couches selon l'invention et 25 bi-couches comparatif présentant chacun une transmission lumineuse de 60 % (épaisseurs des couches en nm):

Ex	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZnO	Ag1	ZnO	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZnO	Ag2	ZnO	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZnO	Ag3	ZnO	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZnO	Ag4	ZnO	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
23	30	15	14	15	50	15	14	15	50	15	14	15	30				
24	24	15	12,5	15	52	15	12,5	15	52	15	12,5	15	52	15	12,5	15	24
25	25	10	9,5	15	52	15	17	15	17								

- 5 Une couche de sur-bloqueur en Ti d'environ 1 nm d'épaisseur a en outre été positionnée juste sur chaque couche fonctionnelle.

Caractéristiques techniques mesurées :

	T <sub>L</sub> (%)	λ <sub>d</sub> (nm)	p <sub>e</sub> (%)	R <sub>int</sub> (%)	L*	a*	b*	R <sub>ext</sub> (%)	L*	a*	b*	T <sub>E</sub> (P.M. masse2)	T <sub>L</sub> /T <sub>E</sub>
23	57,0	541	3,5	12,3	41,7	-0,9	-8,6	12,7	42,3	-2,6	-8,7	25,2	2,26
24	58,0	537	2,9	12,6	42,2	-6,6	0,7	12,2	41,5	-4,5	-1,7	24,8	2,34
25	60,1	515	3,2	19,0	50,7	2,1	1,3	15,7	46,6	-2,2	-9,8	29,5	2,04

10

- La comparaison des spectres des exemples selon l'invention 21, 23 et 24 avec les exemples comparatifs 22 et 25 sur l'ensemble du spectre solaire, illustrée figures 2 à 4, montre bien que les empilements tri-couches permettent de se rapprocher de la fonction créneau (pente très abrupte de la chute de transmission vers 780 nm (fin du domaine visible, début du domaine infrarouge). Il en va de même pour les empilements quadri-couches. Par ailleurs, cette augmentation de la sélectivité n'est pas obtenue au détriment de la colorimétrie du vitrage, la couleur en réflexion extérieure du vitrage étant neutre (dans le système L\*a\*b\*) a\* et b\* étant négatifs et de faible valeur absolue. De plus, la couleur en transmission n'a pas une plus grande pureté, ce qui permet aux occupants des locaux d'apprécier l'environnement extérieur en vraies couleurs. Ce dernier point est observable sur la figure 3 montrant la superposition des spectres des exemples 21 et 22 et de la sensibilité de l'œil humain. En effet, ce graphique montre que le filtre optique réalisé à l'aide de l'empilement de couches minces de l'exemple 21 est plus large, en terme de longueur d'onde, que la distribution de la sensibilité de l'œil humain.
- 20
- 25

### 3- Exemples d'empilements pour des vitrages de blindage électromagnétique et plus particulièrement pour des écrans plasma

La structure de l'empilement réalisé pour vérifier l'intérêt de l'invention pour le blindage électromagnétique est la suivante :

substrat en verre clair (6mm)/empilement de couches minces présentant au moins trois couches fonctionnelles.

La trempe réalisée préalablement aux mesure a été provoquée par une trempe après une trempe du substrat muni de l'empilement à une température d'environ 620 °C pendant 5 min.

#### Exemple 31 selon l'invention, quadri-couches :

Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZnO	Ag1	ZnO	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZnO	Ag2	ZnO	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZnO	Ag3	ZnO	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZnO	Ag4	ZnO	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
22	15	12,5	10	48	15	12,5	10	43	15	12,5	10	48	15	12,5	10	22

avec en outre un sur-bloqueur en titane au-dessus de chaque couche fonctionnelle (épaisseur de l'ordre de 0,5 nm à 1nm)

#### Exemple 32 selon l'invention, quadri-couches :

Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZnO	Ag1	ZnO	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZnO	Ag2	ZnO	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZnO	Ag3	ZnO	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZnO	Ag4	ZnO	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
30	15	14	10	65	15	14	10	60	15	14	10	65	15	14	10	30

avec en outre un sur-bloqueur en titane au-dessus de chaque couche fonctionnelle (épaisseur de l'ordre de 0,5 nm à 1 nm)

#### Caractéristiques techniques mesurées après recuit :

Exemple	R <sub>□</sub> (Ohm/□)	résistivité (10 <sup>-6</sup> Ω.cm)	T <sub>L</sub> (%)	R <sub>L</sub> (%)	λ <sub>d</sub> (nm)	p <sub>e</sub> (%)
31	0,9	4,5	72	6	490	9
32	0,7	3,9	70	10	450	50

Il apparaît que la trempe entraîne une baisse de la résistivité de l'argent (vraisemblablement par amélioration de la cristallisation de l'argent) et entraîne une modification très limitée des propriétés optiques de l'empilement (due vraisemblablement à l'oxydation du bloqueur et à la cristallisation de l'argent). En effet, pour l'exemple 31, la résistance de cet empilement avant recuit était R<sub>□</sub> = 1,1 Ω/□ (soit une résistivité de 5,5.10<sup>-6</sup> Ohm.cm) et pour l'exemple 32, la résistance de cet

empilement avant recuit était  $R_{\square}=0,9\Omega/\square$  (soit une résistivité de  $5,0.10^{-6}$  Ohm.cm). Toutefois, la trempe n'entraîne pas de modification majeure de la couleur.

5 L'empilement selon l'invention peut être utilisé dans un assemblage présentant par exemple la structure illustrée figure 5, afin de réaliser un filtre électromagnétique pour un écran utilisant la technologie plasma. Cet assemblage comporte :

- 1- Une couche anti-reflet optionnelle ;
- 2- Un substrat en verre clair, qui pourrait également être teinté ;
- 3- Un empilement de couches minces présentant au moins trois couches  
10 fonctionnelles ;
- 4- Une feuille de matière plastique en PVB, qui pourrait également être en PSA optionnelle ;
- 5- Un film PET optionnel.

15 L'empilement de couches minces est ainsi positionné en face deux de l'assemblage.

Le substrat recevant l'empilement peut être trempé après le dépôt de l'empilement.

20 La présente invention est décrite dans ce qui précède à titre d'exemple. Il est entendu que l'homme du métier est à même de réaliser différentes variantes de l'invention sans pour autant sortir du cadre du brevet tel que défini par les revendications.

## REVENDICATIONS

1. Substrat transparent, notamment en verre, muni d'un empilement de couches minces comportant une pluralité de couches fonctionnelles, **caractérisé en ce**  
5 **que** ledit empilement de couches minces comporte au moins trois couches fonctionnelles à base d'argent, **en ce que** ledit empilement présente une résistance  $R_{\square} < 1,5 \Omega$  par carré **et en ce que** ledit substrat peut subir au moins une opération de transformation impliquant un traitement thermique à une température d'au moins 500°C.
- 10 2. Substrat transparent selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** présente une transmission lumineuse  $T_L \geq 70 \%$ .
3. Substrat transparent selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** présente une transmission lumineuse  $T_L \geq 40 \%$  **et en ce que** lorsqu'il est associé avec au moins un autre substrat pour former un vitrage, ce vitrage présente une sélectivité  $\geq$   
15 2.
4. Substrat transparent selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** présente une transmission lumineuse  $T_L \geq 40 \%$  et une résistance  $R_{\square} \leq 1,1 \Omega$  par carré.
5. Substrat transparent selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** comporte au moins quatre couches fonctionnelles à  
20 base d'argent.
6. Substrat transparent selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'épaisseur totale des couches fonctionnelles à base d'argent est supérieure ou égale à 25 nm et est de préférence comprise entre 35 et 50 nm lorsque l'empilement comprend trois couches fonctionnelles et entre 28 et 60 nm  
25 lorsque l'empilement comprend quatre couches fonctionnelles.
7. Substrat transparent selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** comporte au moins trois motifs identiques de couches fonctionnelles, chaque couche fonctionnelle étant associée dans chaque motif fonctionnel à au moins une couche(s) sous-jacente(s) et/ou sus-jacente(s).
- 30 8. Substrat transparent selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'au** moins une couche fonctionnelle, et de préférence chaque couche fonctionnelle, est située entre au moins une couche diélectrique

## REVENDICATIONS

1. Substrat transparent, notamment en verre, muni d'un empilement de couches minces comportant une pluralité de couches fonctionnelles, **caractérisé en ce**  
5 **que** ledit empilement de couches minces comporte au moins trois couches fonctionnelles à base d'argent, **en ce que** ledit empilement présente une résistance  $R_{\square} < 1,5 \Omega$  par carré **et en ce que** ledit substrat peut subir au moins une opération de transformation impliquant un traitement thermique à une température d'au moins 500°C.
- 10 2. Substrat transparent selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** présente une transmission lumineuse  $T_L \geq 70 \%$ .
3. Substrat transparent selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** présente une transmission lumineuse  $T_L \geq 40 \%$  **et en ce que** lorsqu'il est associé avec au moins un autre substrat pour former un vitrage, ce vitrage présente une sélectivité  $\geq$   
15 2.
4. Substrat transparent selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** présente une transmission lumineuse  $T_L \geq 40 \%$  et une résistance  $R_{\square} \leq 1,1 \Omega$  par carré.
5. Substrat transparent selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** comporte au moins quatre couches fonctionnelles à  
20 base d'argent.
6. Substrat transparent selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'épaisseur totale des couches fonctionnelles à base d'argent est supérieure ou égale à 25 nm et est de préférence comprise entre 35 et 50 nm lorsque l'empilement comprend trois couches fonctionnelles et entre 28 et 64 nm  
25 lorsque l'empilement comprend quatre couches fonctionnelles.
7. Substrat transparent selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** comporte au moins trois motifs identiques de couches fonctionnelles, chaque couche fonctionnelle étant associée dans chaque motif fonctionnel à au moins une couche(s) sous-jacente(s) et/ou sus-jacente(s).
- 30 8. Substrat transparent selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**au moins une couche fonctionnelle, et de préférence chaque couche fonctionnelle, est située entre au moins une couche diélectrique



inférieure et une couche diélectrique supérieure, lesdites couches diélectriques étant, de préférence, à base de ZnO, éventuellement dopé à l'aluminium.

9. Substrat transparent selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**au moins une couche fonctionnelle, et de préférence chaque couche fonctionnelle, comporte une couche supérieure à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , AlN ou à base d'un mélange des deux.

10. Substrat transparent selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** est directement revêtu d'une couche à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , AlN ou à base d'un mélange des deux.

11. Substrat transparent selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** dans un motif fonctionnel au moins, et de préférence dans chaque motif fonctionnel, une couche métallique absorbante supérieure, de préférence à base de Ti, est située entre la couche fonctionnelle à base d'argent et au moins une couche diélectrique supérieure.

12. Substrat transparent selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce que** dans un motif fonctionnel au moins, et de préférence dans chaque motif fonctionnel, une couche métallique absorbante inférieure, de préférence à base de Ti, est située entre au moins une couche diélectrique inférieure et la couche fonctionnelle à base d'argent.

13. Substrat transparent selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**au moins un motif fonctionnel, et de préférence chaque motif fonctionnel, présente la structure suivante :  $\text{ZnO}/\text{Ag}/\dots\text{ZnO}/\text{Si}_3\text{N}_4$  et de préférence la structure suivante :  $\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{Ti}/\text{ZnO}/\text{Si}_3\text{N}_4$ .

14. Substrat transparent selon la revendication précédente, **caractérisé en ce que** les épaisseurs des couches constitutives dudit motif pour l'empilement tri-couches sont :

$\text{ZnO} / \text{Ag} / \dots \text{ZnO} / \text{Si}_3\text{N}_4$  et de préférence :  $\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{Ti}/\text{ZnO}/\text{Si}_3\text{N}_4$

7 à 15/10 à 17/...7 à 15/25 à 65, nm... 7 à 15/10 à 17/ 0,2 à 2/7 à 15/25 à 65 nm.

15. Substrat transparent selon la revendication 13, **caractérisé en ce que** les épaisseurs des couches constitutives dudit motif pour l'empilement quadri-couches sont :

$\text{ZnO} / \text{Ag} / \dots \text{ZnO} / \text{Si}_3\text{N}_4$  et de préférence :  $\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{Ti}/\text{ZnO}/\text{Si}_3\text{N}_4$

7 à 15/7 à 15/...7 à 15/23 à 65, nm... 7 à 15/7 à 15/ 0,2 à 2/7 à 15/23 à 65 nm.

inférieure et une couche diélectrique supérieure, lesdites couches diélectriques étant, de préférence, à base de ZnO, éventuellement dopé à l'aluminium.

9. Substrat transparent selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**au moins une couche fonctionnelle, et de préférence  
5 chaque couche fonctionnelle, comporte une couche supérieure à base de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, AlN ou à base d'un mélange des deux.

10. Substrat transparent selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** est directement revêtu d'une couche à base de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, AlN ou à base d'un mélange des deux.

11. Substrat transparent selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** dans un motif fonctionnel au moins, et de préférence  
10 dans chaque motif fonctionnel, une couche métallique absorbante supérieure, de préférence à base de Ti, est située entre la couche fonctionnelle à base d'argent et au moins une couche diélectrique supérieure.

12. Substrat transparent selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** dans un motif fonctionnel au moins, et de préférence dans chaque motif fonctionnel, une couche métallique absorbante inférieure, de préférence à base de Ti, est située entre au moins une couche diélectrique inférieure et la couche fonctionnelle à base d'argent.

13. Substrat transparent selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**au moins un motif fonctionnel, et de préférence  
20 chaque motif fonctionnel, présente la structure suivante : ZnO/Ag/...ZnO/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et de préférence la structure suivante : ZnO/Ag/Ti/ZnO/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

14. Substrat transparent selon la revendication précédente, **caractérisé en ce**  
25 **que** les épaisseurs des couches constitutives dudit motif pour l'empilement tri-couches sont :

ZnO / Ag / ...ZnO / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et de préférence : ZnO/Ag/Ti/ZnO/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

7 à 15/10 à 17/...7 à 15/25 à 65, nm... 7 à 15/10 à 17/ 0,2 à 2/7 à 15/25 à 65 nm.

15. Substrat transparent selon la revendication 13, **caractérisé en ce que** les  
30 épaisseurs des couches constitutives dudit motif pour l'empilement quadri-couches sont :

ZnO / Ag / ...ZnO / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et de préférence : ZnO/Ag/Ti/ZnO/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

7 à 15/7 à 15/...7 à 15/23 à 65, nm... 7 à 15/7 à 15/ 0,2 à 2/7 à 15/23 à 65 nm.

16. Procédé de fabrication d'un substrat transparent, notamment en verre, muni d'un empilement de couches minces comportant une pluralité de couches fonctionnelles, **caractérisé en ce qu'au moins trois couches fonctionnelles à base d'argent sont déposées sur ledit substrat, en ce que** ledit empilement présente une  
5 résistance  $R_{\square} < 1,5 \, \Omega$  par carré et **en ce que** ledit substrat peut subir des opérations de transformation impliquant un traitement thermique à une température d'au moins 500°C.

17. Procédé selon la revendication 16, **caractérisé en ce qu'au moins quatre couches fonctionnelles à base d'argent sont déposées sur ledit substrat.**

10 18. Procédé selon la revendication 16 ou la revendication 17, **caractérisé en ce que** l'épaisseur totale des couches fonctionnelles à base d'argent déposées est supérieure ou égale à 25 nm et est de préférence comprise entre 35 et 50 nm lorsque l'empilement comprend trois couches fonctionnelles et entre 28 et 64 nm lorsque l'empilement comprend quatre couches fonctionnelles.

15 19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 18, **caractérisé en ce qu'au moins trois motifs identiques de couches fonctionnelles sont déposés sur ledit substrat, chaque couche fonctionnelle étant associée dans chaque motif fonctionnel à au moins une couche(s) sous-jacente(s) et/ou sus-jacente(s).**

20 20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 19, **caractérisé en ce que** pour au moins une couche fonctionnelle, et de préférence chaque couche fonctionnelle, au moins une couche diélectrique inférieure est déposée sous ladite couche fonctionnelle et une couche diélectrique supérieure est déposée sur ladite couche fonctionnelle, lesdites couches diélectriques étant, de préférence, à base de ZnO, éventuellement dopé à l'aluminium.

25 21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 20, **caractérisé en ce qu'une couche supérieure à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , AlN ou à base d'un mélange des deux est déposée au-dessus d'au moins une couche fonctionnelle, et de préférence au-dessus de chaque couche fonctionnelle.**

30 22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 21, **caractérisé en ce que** ledit substrat est directement revêtu d'une couche à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , AlN ou à base d'un mélange des deux.

23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 22, **caractérisé en ce que** dans un motif fonctionnel au moins, et de préférence dans chaque motif fonctionnel, une couche métallique absorbante supérieure, de préférence à base de Ti,

est déposée au-dessus de la couche fonctionnelle à base d'argent et au-dessous d'au moins une couche diélectrique supérieure.

24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 22, **caractérisé en ce que** dans un motif fonctionnel au moins, et de préférence dans chaque motif fonctionnel, une couche métallique absorbante inférieure, de préférence à base de Ti, est déposée au-dessus d'au moins une couche diélectrique inférieure et au-dessous de la couche fonctionnelle à base d'argent.

25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 24, **caractérisé en ce qu'**au moins un motif fonctionnel, et de préférence chaque motif fonctionnel, déposé présente la structure suivante :  $\text{ZnO/Ag/...ZnO/Si}_3\text{N}_4$  et de préférence la structure suivante :  $\text{ZnO/Ag/Ti/ZnO/Si}_3\text{N}_4$ .

26. Procédé selon la revendication précédente, **caractérisé en ce que** les épaisseurs des couches constitutives dudit motif pour l'empilement tri-couches sont :  $\text{ZnO / Ag / ...ZnO / Si}_3\text{N}_4$  et de préférence :  $\text{ZnO/Ag/Ti/ZnO/Si}_3\text{N}_4$  7 à 15/10 à 17/...7 à 15/25 à 65, nm... 7 à 15/10 à 17/ 0,2 à 2/7 à 15/25 à 65 nm.

27. Procédé selon la revendication 25, **caractérisé en ce que** les épaisseurs des couches constitutives dudit motif pour l'empilement quadri-couches sont :  $\text{ZnO / Ag / ...ZnO / Si}_3\text{N}_4$  et de préférence :  $\text{ZnO/Ag/Ti/ZnO/Si}_3\text{N}_4$  7 à 15/7 à 15/...7 à 15/23 à 65, nm... 7 à 15/7 à 15/ 0,2 à 2/7 à 15/23 à 65 nm.

28. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 27, **caractérisé en ce que** le dépôt des motifs fonctionnels est opéré en passant plusieurs fois ledit substrat dans un dispositif unique de fabrication.

29. Procédé selon la revendication précédente, **caractérisé en ce que** lorsque ledit empilement comporte quatre couches fonctionnelles à base d'argent, le dépôt des motifs est opéré par paire en passant deux fois ledit substrat dans un dispositif unique de fabrication.

30. Procédé selon la revendication précédente, **caractérisé en ce que** les épaisseurs des couches déposées sont sensiblement identiques lors de chacun des deux passages.

31. Vitrage de contrôle thermique et/ou de blindage électromagnétique et/ou chauffant incorporant au moins un substrat selon l'une quelconque des revendications 1 à 15.

32. Utilisation du substrat selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, pour réaliser alternativement ou cumulativement du contrôle thermique et/ou du blindage électromagnétique et/ou du vitrage chauffant.

1/3

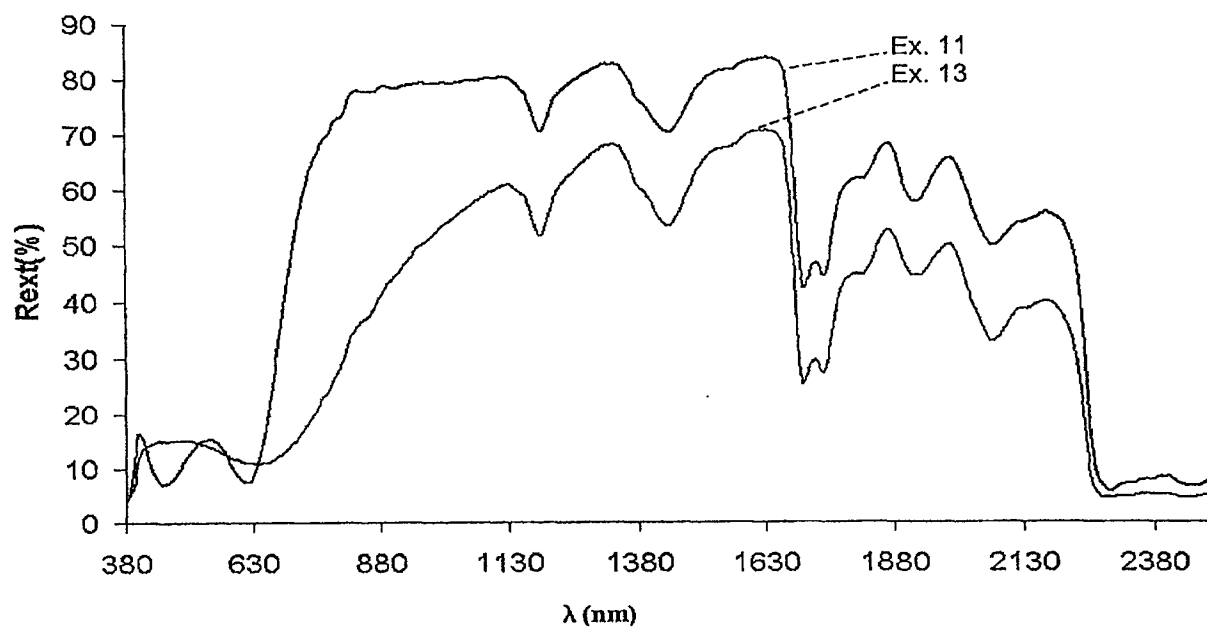


Fig. 1

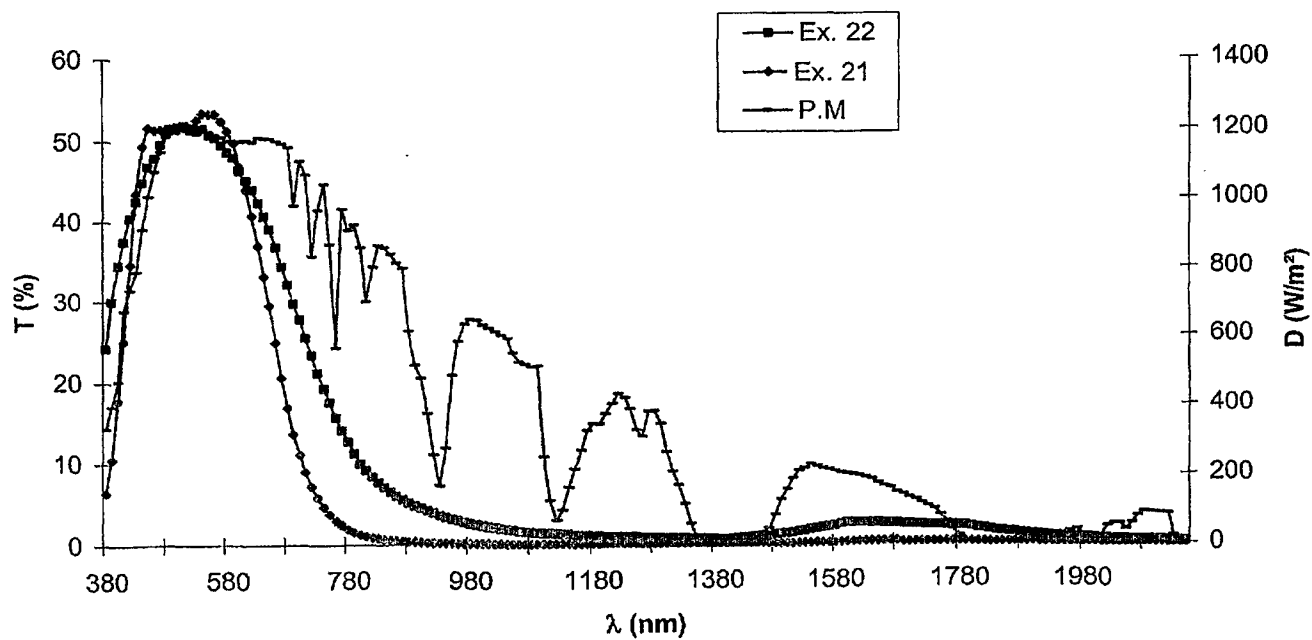
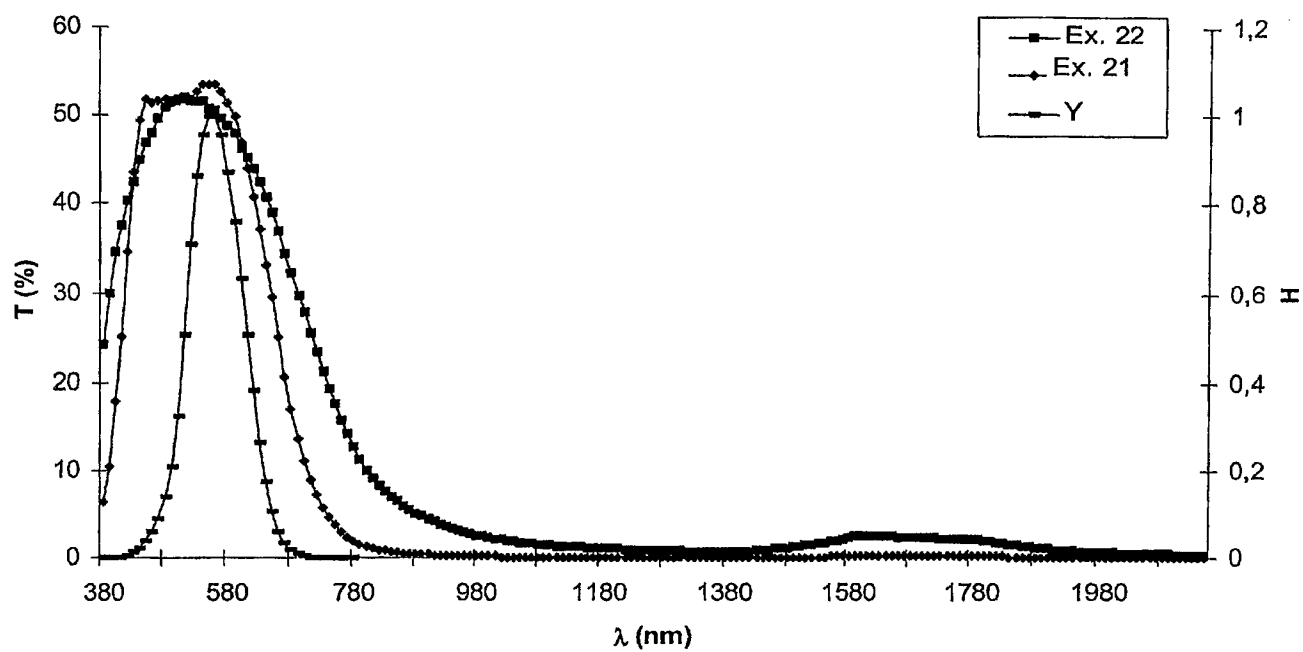
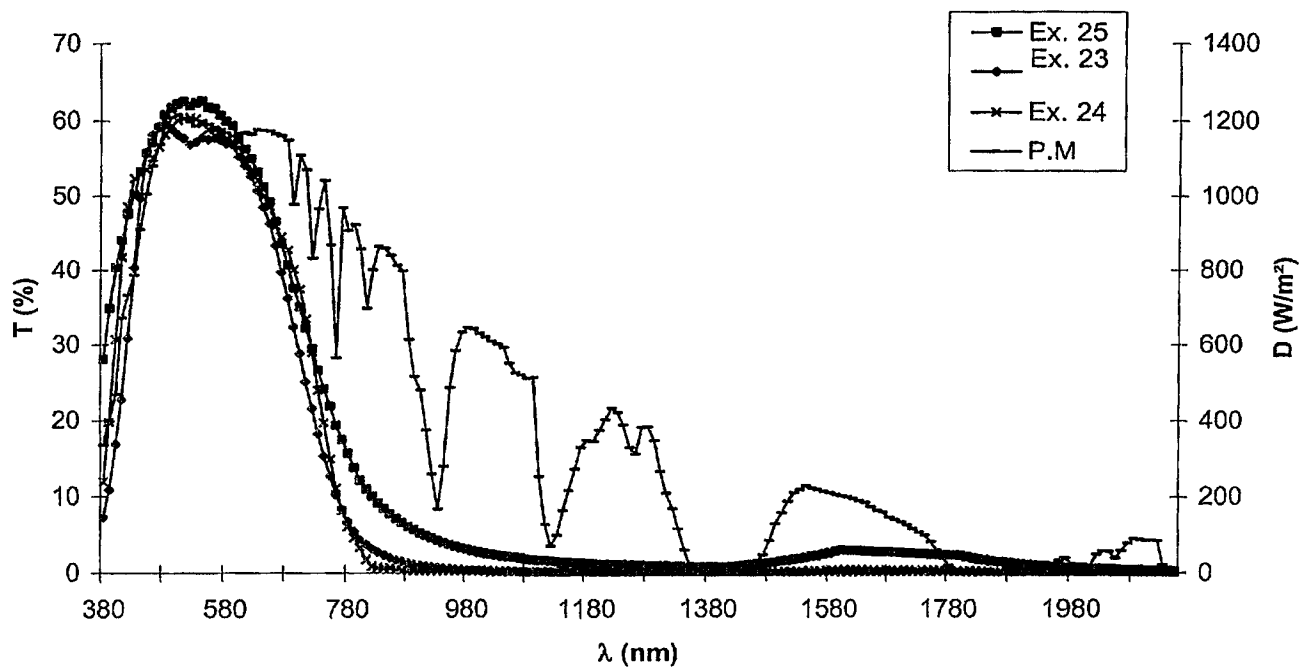


Fig. 2

Fig. 3Fig. 4

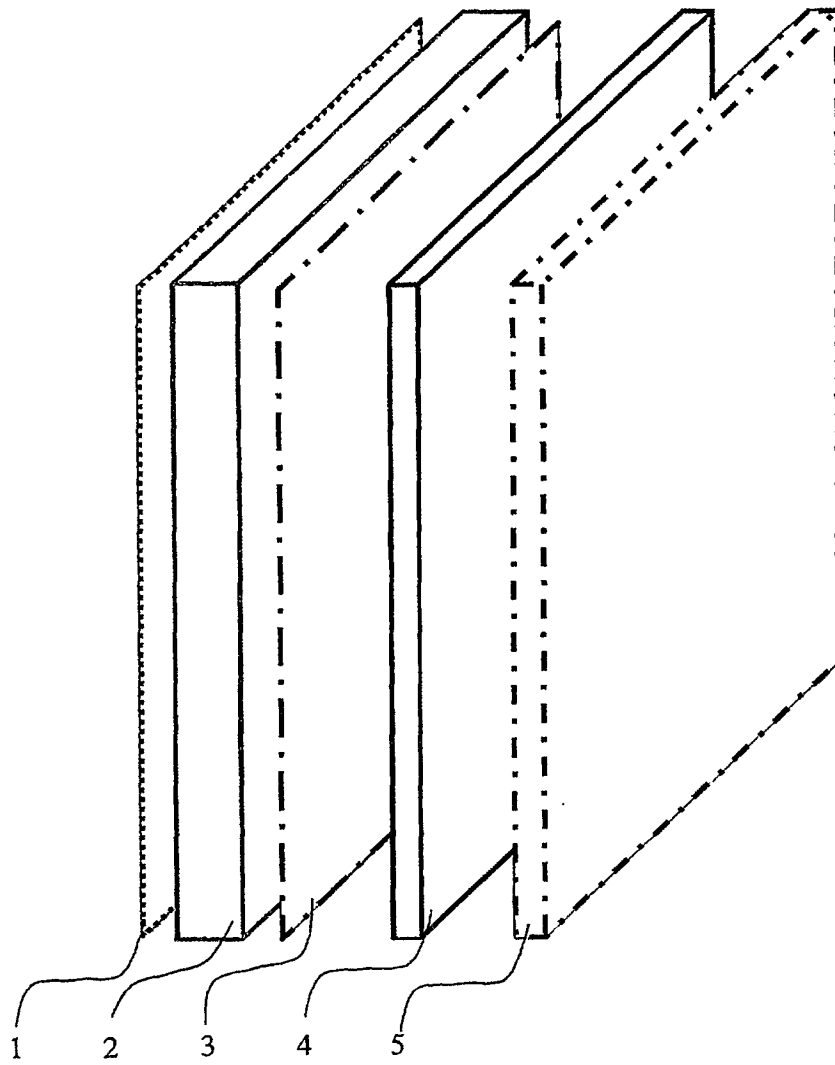


Fig. 5





INPI PARIS 34 SP

11 FEV. 2004

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235\*02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1.

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif)		VJ2 2003103 FR	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		03/13966	
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)			
SUBSTRAT TRANSPARENT UTILISABLE ALTERNATIVEMENT OU CUMULATIVEMENT POUR LE CONTROLE THERMIQUE, LE BLINDAGE ELECTROMAGNETIQUE ET LE VITRAGE CHAUFFANT.			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE "Les Miroirs" 18 Avenue d'Alsace F-92400 COURBEVOIE FRANCE			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		FLEURY	
Prénoms		Carinne	
Adresse	Rue	SAINT-GOBAIN RECHERCHE - 39 Quai Lucien Lefranc - FRANCE	
	Code postal et ville	93303	AUBERVILLIERS
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		BELLIOT	
Prénoms		Sylvain	
Adresse	Rue	SAINT-GOBAIN RECHERCHE - 39 Quai Lucien Lefranc - FRANCE	
	Code postal et ville	93303	AUBERVILLIERS
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		NADAUD	
Prénoms		Nicolas	
Adresse	Rue	SAINT-GOBAIN RECHERCHE - 39 Quai Lucien Lefranc - FRANCE	
	Code postal et ville	93303	AUBERVILLIERS
Société d'appartenance (facultatif)			
<b>DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) 11/02/2004  Vincent JAMET Pouvoir N°422-5/S.006			

PCT/FR2004/050614

